

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Determinación de agua pesada por el método del flotador  
con doble imagen**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**José L. Rojas de Diego**

DIRECTOR:

**José Luis Otero de la Gandara**

**Madrid, 2015**

UNIVERSIDAD DE MADRID

Facultad de Ciencias



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322345921

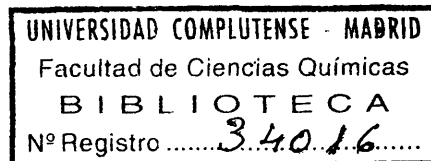
T1

66.0

ROJ

DOCTORADO EN QUIMICA INDUSTRIAL

DETERMINACION DE AGUA PESADA POR EL METODO DEL  
FLOTADOR CON DOBLE IMAGEN



Madrid, 1964

José L. Rojas de Diego.



**DETERMINACION DE AGUA PESADA POR EL METODO DEL  
FLOTADOR CON DOBLE IMAGEN**

**Memoria que para optar al grado de Doctor en Química  
Industrial presenta**

**José L. Rojas de Diego.**

El presente trabajo ha sido realizado en los laboratorios de la Sección de Moderadores de la División de Materiales de la J.E.N. , bajo la dirección del Prof. Dr. J.L. Otero de la Gándara al que hacemos constar nuestro mas sincero agradecimiento, así como al Dr. D. Marcos Gispert Benach por su valiosa ayuda y orientación prestada.

También queremos expresar nuestro agradecimiento a D. Antonio Castaño por su trabajo de delineación de aparatos y al personal auxiliar de la Sección por su valiosa ayuda en el trabajo de rutina.

Por último, nuestra gratitud al Presidente de la J.E.N. Excmo. Sr. D. José M<sup>a</sup> Otero Navascués por habernos autorizado para presentar este trabajo como Tesis Doctoral.

## Indice

1. Planteamiento del problema de control de una instalación industrial de agua pesada.
2. Resumen de métodos posibles.
3. Métodos con flotador.
4. El flotador con dos imágenes
5. Preparación de patrones.
6. Resumen general y conclusiones.
7. Bibliografía .
8. Apendice.

**1. Planteamiento del problema de control de una instalación**  
**industrial de agua pesada.**

- 1.1. Métodos industriales de obtención de  $D_2O$ .**
- 1.2. Procedimiento electrolítico.**
- 1.3. Distribución de potencias y concentraciones en la cascada.**

## 2. Resumen de métodos posibles.

### 2.1. Espectrometría de masas .

#### 2.1.1. Fundamento.

#### 2.1.2. Preparación de muestras

##### 2.1.2.1. Descomposición por electrolisis

##### 2.1.2.2. Descomposición sobre filamento de W.

##### 2.1.2.3. Descomposición por Zn o sus compuestos.

##### 2.1.2.4. Equilibrio con hidrógeno.

### 2.2. Método refractométrico.

### 2.3. Conductividad térmica.

### 2.4. Método espectroscópico.

### 2.5. Resonancia magnética nuclear.

### 2.6. Métodos densimétricos.

#### 2.6.1. Métodos picnométricos.

##### 2.6.1.1. Método del picnómetro único.

##### 2.6.1.2. Método de los dos picnómetros.

#### 2.6.2. Método de la gota descendente.

### 3. Métodos con flotador.

- 3.1. Adición de agua destilada a la muestra.
- 3.2. Adición de pesos al flotador.
- 3.3. Variación de la presión.
- 3.4. Flotador magnético.
- 3.5. Método flotador - temperatura.
  - 3.5.1. Introducción.
  - 3.5.2. Flotador .
  - 3.5.3. Purificación de la muestra.
  - 3.5.4. Análisis.
  - 3.5.5. Resultados.
- 3.6. Variante del método flotador - temperatura.
  - 3.6.1. Método con tarado del aparato.
  - 3.6.2. Método absoluto.
    - 3.6.2.1. Temperatura de trabajo 25 °C.
    - 3.6.2.2. Temperatura de trabajo 8 °C.
    - 3.6.2.3. Análisis de muestras ricas en D<sub>2</sub>O.

#### 4. El flotador con dos imágenes.

##### 4.1. Introducción.

##### 4.2 Parte experimental.

##### 4.2.1. Flotador.

##### 4.2.2. Preparación de muestras.

##### 4.3. Experiencias a 25 °C.

##### 4.3.1. Descripción del aparato.

##### 4.3.1.1. Sistema óptico observación termómetro.

##### 4.3.1.2. " " " flotador.

##### 4.3.1.2. Conjunto calefacción y enfriamiento muestras.

##### 4.3.2. Puesta a punto.

##### 4.3.3. Análisis muestras conocidas.

##### 4.4. Experiencias a 10 °C.

##### 4.4.1. Descripción del aparato.

##### 4.4.2. Cálculo de las curvas % - $\Delta t$ para diferentes $t_0$ .

##### 4.4.2.1. Cálculo de la curva % D<sub>2</sub>O - $\Delta t$ .

##### 4.4.2.2. Corrección para diferentes $t$

##### 4.4.2.3. $\Delta t < 0$ .

##### 4.4.3. Puesta a punto.

##### 4.4.4. Análisis de muestras.

##### 4.5. Experiencias a 6 °C.

##### 4.5.1. Cálculo de la curva % - $\Delta t$ para $t_0 = 5$ °C.

##### 4.5.2. Puesta a punto.

##### 4.5.3. Análisis de muestras.

##### 4.6. Conclusiones.

- 4.6.1. Planteamiento.
- 4.6.2. Oscilación de las medidas.
- 4.6.3. Variación de las determinaciones con agua natural.
- 4.6.4. Tiempo de una determinación.
- 4.6.5. Temperatura de trabajo más adecuada.



## 5. Preparación de patrones .

- 5.1. Planteamiento.
- 5.2. Producción de agua ligera a partir de agua natural.
  - 5.2.1. Cálculo de la cascada
    - 5.2.1.1. Alimentación constante e igual a la cantidad electrolizada.
    - 5.2.1.2. Alimentación nula
    - 5.2.1.3. Operación en varias etapas.
      - 5.2.1.3.1. Alimentación constante
      - 5.2.1.3.2. Alimentación nula.
    - 5.2.1.4. Cálculo de las constantes A y B.
    - 5.2.1.5. Cálculo del número de etapas N.
    - 5.2.1.6. Cálculo de  $E_0$ .
  - 5.2.2. Breve descripción de las baterías empleadas.
    - 5.2.2.1. 1ª fase.
      - 5.2.2.1.1. Puesta a punto.
    - 5.2.2.2. 2ª fase.
    - 5.2.2.3. 3ª y 4ª fases.
  - 5.2.3. Determinación de las concentraciones.
  - 5.2.4. Determinación del factor de separación.
  - 5.2.5. Funcionamiento de la cascada.
    - 5.2.5.1. Alimentación constante.
    - 5.2.5.2. Alimentación nula.
- 5.3. Preparación de una solución patrón.
  - 5.3.1. Obtención de una muestra de 150 ppm. por mezcla.

- 5.3.1.1. Cálculo del error de esta solución.
- 5.3.2. Utilización del agua pobre como patrón.
- 5.3.2.1. El problema del  $O^{18}$ .
- 5.3.2.2. Normalización del contenido en  $O^{18}$ .

### 1.1. Métodos Industriales de obtención de agua pesada.

Los procesos de obtención de agua pesada que se han llevado a escala industrial son los siguientes:

- 1º Reacción de intercambio isotópico agua sulfuro de hidrógeno.
- 2º Electrolisis y reacción de intercambio agua - hidrógeno.
- 3º Electrolisis y quemadores de hidrógeno.
- 4º Rectificación de agua.
- 5º Rectificación de hidrógeno líquido.
- 6º Electrolisis y rectificación de hidrógeno.

De todos ellos el primero es el único que es independiente, mientras que los cinco restantes, razones económicas los hacen subsidiarios de instalaciones ya montadas de producción de  $H_2$ , generalmente destinado a la fabricación de  $NH_3$ .

La demanda de agua pesada en un plan de reactores que la utilicen como moderador es suficientemente elevado para poder afirmar que en un futuro, será el primero de los métodos indicados el que prácticamente dará la producción necesaria.

No obstante, es posible que simultáneamente puedan utilizarse los restantes ya que los costos de instalación y funcionamiento son relativamente pequeños cuando se plantean como procesos subsidiarias de una instalación de producción de hidrógeno con otros fines.

La proporción en que intervendrán en la producción total no alcanzará el 10% y es probable que en los años próximos disminuya por debajo del 5 %.

En el proceso de intercambio agua - sulfuro de hidrógeno se utiliza la rectificación de agua y la electrolisis para los pasos del 15 - 90% y 90 - 99,7 % respectivamente.

En la reconcentración del agua pesada de un reactor que se contamina con agua ligera por una serie de circunstancias constructivas, se utiliza la rectificación por su simplicidad y fácil control.

Por todas estas razones se comprenderá fácilmente los motivos por lo que la J. E. N. ha montado una planta de producción de agua pesada en Sabiñánigo, en colaboración con E. I. A. que posee una instalación de producción de abonos utilizando hidrógeno electrolítico.

Para tratar la producción de Sabiñánigo se han montado en el Centro "Juan Vigón" dos instalaciones piloto, una de electrolisis con quemadores y otra de rectificación de agua que permiten adquirir experiencia a escala razonable sobre los procesos que tienen más interes para poder realizarse en España, con vistas a la producción de agua pesada y a la reconcentración después de su uso en los reactores.

## 1.2. Procedimiento electrolítico. -

La potencia electrolítica instalada se ha de reagrupar en cascada de producción de isótopos.

La alimentación entra por el primer grupo de la cascada y los condensados que arrastran los gases que abandonan cada grupo, alimentan al siguiente.

Así se obtiene un producto, que es el condensado del último grupo.

A partir del 2º grupo inclusive, la concentración de las distintas corrientes de  $H_2$  es superior a la del agua natural y es preciso recuperar el  $D_2$  que lleva.

La recuperación de este deuterio se efectúa mediante intercambio isótopico,  $H_2$ -vapor de agua, sobre catalizador.

Una vez que se han agotado todos los hidrógenos, sin disminuir la producción, se conduce a la fabricación de amoníaco.

La planta de la J. E. N. en Sabiñánigo tiene 6 grupos electrolíticos y cinco de recuperación catalítica del  $D_2$ .

Según lo esbozado en estas líneas, el diagrama de flujo simplificado de la instalación es el indicado en (fig. 1. I.).



### 1.3. Distribución de potencias y concentraciones en la cascada.

Dado el elevado número de parámetros que influyen en la marcha de la instalación, la cascada se ha calculado con la máquina electrónica UNIVAC-UCT de la J. E. N.

La distribución de potencias según los grupos es la siguiente:

Grupo	% de la potencia total
I	55,4
II	25,0
III	10,8
IV	5,4 <sub>2</sub>
V	2,4
VI	0,9 <sub>4</sub>

La distribución de las concentraciones de régimen de los distintos grupos, sigue un orden inverso y es el siguiente, aunque fluctúa, a lo largo del año dentro de ciertos límites, de acuerdo con la marcha de la fabricación de  $\text{NH}_3$ , de sulfuro amónico, de ácido nítrico y con el régimen hidroeléctrico.

Grupo	% molar en D <sub>2</sub> O
I	0,04
II	0,075
III	0,11
IV	0,25
V	0,53
VI	1,5

Uno de los parámetros que más influyen en el diseño de la cascada es el factor de separación, ó coeficiente entre la fracción molar en el electrolito y fracción molar en el hidrógeno que sale de la electrolisis, y, que para bajas concentraciones podemos poner

$$S = \frac{x}{y}$$

Los valores medidos de los factores de separación, oscilan entre 5 y 6,5.

Esto nos indica que la concentración en D<sub>2</sub>, del hidrógeno que abandona la instalación por el primer grupo (H1) y que es un dato importantísimo en el rendimiento de la cascada oscila alrededor del 0,008 %.

Asimismo influye de manera decisiva en la marcha de la instalación, la constante de equilibrio de la reacción de intercambio isotópico.



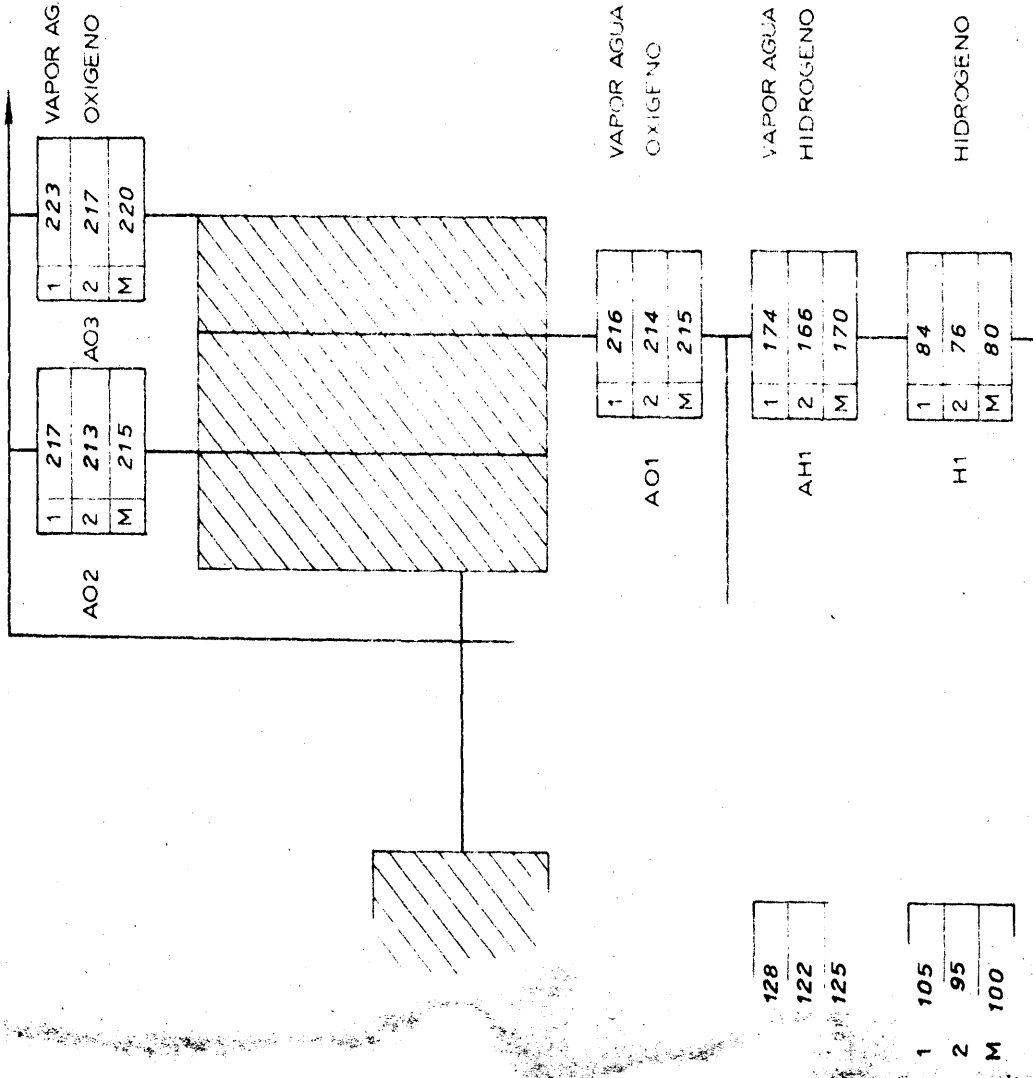


# Instalación de agua pesada

## N AGUA PESADA

EN MOLES)

DIA	MES	HORA	AÑO
14	I	10	63
8	II	10	63
Δ HORAS			600 (1)



OS	1,90	1,95	2,00	2,05	2,10	2,15	2,20	2,25	2,30
g	5,66	5,81	5,96	6,10	6,25	6,40	6,55	6,69	6,85
	0,177	0,172	0,168	0,164	0,160	0,156	0,153	0,149	0,146
	0,0098	0,0096	0,0094	0,0091	0,0088	0,0086	0,0085	0,0083	0,0081

## CONTADORES

RECTIFICADOR	2°	1°	Δ
1°			
2°			
3°			
4°			

## ENERGIA ELECTR.

Grupo	CALCULO	TOTALES
(2)	940	940
(3)	1957	978,5
(4)	2110	1055
(5)	1846	400
(7)	TOTAL	3373,5
(3)	1957	978,5
(4)	2110	1055
	TOTAL	20335
(5)	1846	800
(5)	"	400
(5)	"	177
(5)	"	69,2
(8)	TOTAL NAVE AUX	3479,7

## DISTRIB. GRUPOS

CALDERA	LECTURAS
VAPOR	2° 6713200
	1° 6365275
	Δ 347.925
NAVE AUXILIAR	2° 28162480
	1° 27482920
	Δ 679.560
	TOTALES
	679.560
	1027.485

## AGUA.

# CONTADORES

HORA	AÑO
10	63
10	63
600	(1)

223	VAPOR AG
17	OXIGENO
20	

## ENERGIA ELECTR.

RECTIFICADOR	LECTURAS (Mwh)	%
1°	2° 36215	13,7
	1° 35275	
	Δ 940	
2°	2° 39847	
	1° 37890	
	Δ 1957	
3°	2° 49126	28,5
	1° 47016	
	Δ 2110	
4°	2° 33330	30,8
	1° 31484	
	Δ 1846	
	(6) TOTAL	100,0

GRUPO	CALCULO	TOTALES	% FUN	% NORM	COCIENTE	FACTOR
1	(2) 940	940			% FUN	COCIENT
	(3) 1957	978,5			% NOR	COC.MAX
	(4) 2110	1055				
	(5) 1846	400				
	TOTAL	3373,5	49,2	55,4	0,889	0,751
2	(3) 1957	978,5				
	(4) 2110	1055				
	TOTAL	20335	29,6	25,0	1,184	1,000
3	(5) 1846	4333	800	11,7	1,083	0,917
4	(5) "	0,2167	400	5,8	5,42	
5	(5) "	0,0958	177	2,59	2,40	
6	(5) "	0,0375	692	0,995	0,938	
	(8) TOTAL NAVE AUX	3479,7	100,00			
			99,885			

## DISTRIB. GRUPOS

VAPOR AGUA  
OXIGENO

VAPOR AGUA  
HIDROGENO

HIDROGENO

## AGUA.

CALDERA	LECTURAS	VALORES MEDIOS HORARIOS
2°	6713200	OERLIKON (6/11) 11430
1°	6365275	NAV AUX (8/11) 5800
Δ	347925	VAPOR (9/11) 580
2°	28162480	NAV AUX (10/11) 1130
1°	27482920	TOTAL (11/11) 1710
Δ	679560	COCIENTE KWH(6)/AGUA(11) 6,68
TOTALES	1027485	COC CORREG(12)/(1+3α)

30	
85	
46	
008	

# BALANCE PERDIDAS-RENDIMIENTO

t.°C	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
α/10 <sup>3</sup>	25,7	27,4	29,1	31,0	33,0	35,1	37,4	39,7	42,2	44,8	47,6	50,6	53,7	56,9	60,4

## Perdidas en agua

	t°C	α'	(6) Energía Mwh.	Kg mol agua KWH	Pérdidas agua	Concentr. pp m.	Pérdida deuter
Hidrógeno Oerlikon	20	0,0257	3373,5	0,0085	747	170 10 <sup>6</sup>	127
OXIGENO							
Nitrico	20	0,0257	1686,7	0,00425	184	220 10 <sup>6</sup>	41,5
Gasómetro	20	0,0257	1686,7	0,00425	184	215 10 <sup>6</sup>	39,6
Hidrógeno Nave Auxiliar	20	0,0257	3479,7	0,0085	760	125 10 <sup>6</sup>	95
Oxígeno Nave Auxiliar	20	0,0257	3479,7	0,00425	380	215 10 <sup>6</sup>	81,7
TOTAL				60,505	2255		384,1

## Perdidas en hidrógeno

	(7)	(8)	Total aliment. agua.	Agua para hidrógeno	TOTAL
Hidrógeno Oerlikon			3373,5	28650	2300
Hidrógeno Nave Auxiliar			3479,7	29600	2960
TOTAL					5260

## Alimentación

	Mol kg. agua	Kg. agua	Mol kg. agua	Concentr. ppm	Deuter en ag.
Consumo caldera	19240	347925	0,0555	140 10 <sup>6</sup>	2690
Consumo Nave Auxiliar	37800	679560	0,0555	140 10 <sup>6</sup>	5290
Total aliment. agua	57040				7980

% PERDIDAS = (14) 5645 (15) 7980 (16)

RENDIMIENTO = 100 - 70,7 (16) = 29,3 %

que dá una medida de la recuperación del deuterio que llevan los distintos hidrógenos y por último el que abandona la cascada por la zona de catálisis ( $H_2$ ) y que tiene también un gran significado al hacer el balance global en la cascada, puesto que varia con la conversión en los reactores y llega a la larga a condicionar el valor de  $H_1$ .

Esta constante de equilibrio vale a  $100^\circ C$ . 2,6, lo que hace que la concentración de  $H_2$  sea inferior al 0,014 %.

Como puede deducirse fácilmente de lo expuesto, con el 80 % de la cascada de producción de agua pesada tiene concentraciones de régimen inferiores a los 300 ppm. (0,03 %), incluyendo flujos de gas líquido que son decisivos para la marcha de la misma.

En la fig. 1. II. aparece un balance de la instalación en el que se ve de una forma gráfica, la importancia de cada dato en el cálculo de la marcha y rendimiento de la instalación.

Entonces se planteó el problema de comparar las posibilidades de los métodos de control analítico de que se disponía y las exigencias de la instalación de producción.

Como a continuación justificamos, el procedimiento más seguro, dentro de la economía de la instalación era el del flotador y éste nos daba un error de  $\pm 25$  ppm. a todas luces insuficiente en las dos primeras etapas de la cascada que son las fundamentales en el rendi-

miento de la misma.

Por este motivo, se trató de mejorar la técnica de análisis por dicho método, para poderlo utilizar en el control de la planta de producción.

## 2. Resumen de métodos posibles.

La primera estimación cuantitativa del deuterio en hidrógeno gaseoso, fué llevada a cabo usando un método espectroscópico por Urey, Brickwedde y Murphy (1). Estas medidas estaban basadas en la diferente longitud de onda de las líneas correspondientes en los espectros atómicos de los hidrógenos ligero y pesado.

Desgraciadamente el método espectroscópico no es muy exacto y puede usarse solamente cuando se dispone de un espectrógrafo de alta dispersión (alrededor de un 1 Å por milímetro).

Por tanto fué necesario desarrollar otro método, capaz de dar mayor precisión, en el análisis tanto de pequeñas como grandes cantidades de agua ó de hidrógeno gaseoso.

A continuación damos un esquema con los principales métodos de análisis utilizados en la determinación del agua pesada

- 1º Espectrometría de masas.
- 2º Método refractométrico.
- 3º Método de conductibilidad térmica.
- 4º Método espectroscópico.
- 5º Resonancia magnética nuclear.
- 6º Métodos densimétricos.
- 6,1 Picnometría.
- 6,2 Método de la gota.
- 6,3 Flotador.

## 2.1. Espectrometría de masas.

### 2.1.1. Fundamento.

El principio de operación de espectrometría de masas es como sigue:

Electrones emitidos por un filamento caliente se aceleran por un campo eléctrico a través de una ó más rendijas de definición, para formar un haz electrónico.

Este haz se dirige a través de una región que contiene hidrógeno a una presión de  $10^{-4}$  -  $10^{-7}$  mmHg. y como resultado del choque se produce dentro del haz una variedad de iones de hidrógeno, monodi y triatómico, indicados en la tabala. (3).

Ion	Masa	Intensidad	Variación con la presión
$H^+$	1	débil	$a_1p + b_1p$
$H_2^+$	2	muy fuerte	$a_2p$
$D^+$	2	muy débil	$a_3p + b_3p^2$
$H_3^+$	3	débil	$b_4p^2$
$HD^+$	3	débil	$a_5p$
$D_2^+$	4	debilísima	$a_6p$
$H_2D^+$	4	debilísima	$b_5p^2$
$HD_2^+$	5	debilísima	$b_6p^2$
$D_3^+$	6	debilísima	$b_7p^2$

Un pequeño potencial negativo lanza los iones fuera de esta zona de formación en dirección perpendicular al plano del haz de electrones. Una porción de estos iones, que atraviesan una serie de rendijas de definición o colimación, se aceleran por un campo eléctrico para producir como un fino pincel de iones.

Estos iones tienen una energía prácticamente constante.

Este fino pincel de iones se dispersa en un espectro de masa lo más amplio posible, mediante un campo magnético aislándose mediante rendijas paralelas aquella parte del espectro que tiene una masa particular.

El número de iones de una determinada carga y masa, que se forman en un aparato dado para un haz de electrones, de intensidad y energía fijos es función de :

- a) número de pares de átomos o moléculas en el gas no ionizado.
- b) la eficacia de ionización de estos pares de moléculas.

El haz de iones elegido de una masa dada, choca independientemente sobre una placa colectora y la corriente eléctrica resultante se detecta y se mide.

La comparación de estas intensidades de las corrientes individuales o de los potenciales de oposición, necesarios para igualar

estas corrientes, da las proporciones relativas de los isótopos.

Si se analiza una muestra de hidrógeno gaseoso con muy bajo contenido en deuterio, las masas que se comparan son la 2 y la 3. La masa 2 es debida al ión  $H_2^+$  con una contribución despreciable del ión  $D^+$ . La masa 3 está compuesta por los iones  $H_3^+$  y  $HD^+$ . Es evidente que lo que interesa en un análisis isotópico de la masa 3 es la contribución del ión  $HD^+$  y no el número total de iones.

La formación del ión  $H_3^+$  es probable se deba a una colisión del ión  $H^+$  con una molécula neutra de  $H_2$ . Por lo tanto la contribución del ión  $HD^+$  puede determinarse fácilmente ya que la concentración de los iones  $H_3^+$  es proporcional al cuadrado de la presión  $p^2$ , mientras que la concentración de  $HD^+$  es solamente proporcional a  $p$ .

Por consiguiente el número de iones de masa 3, como se indica en la tabla anterior, vendrá dada por

$$I = a_5 p + b_4 p^2$$

y si representamos en un gráfico  $\frac{I}{p}$  en función de  $p$ , se obtiene una recta, que extrapola a  $p = 0$ , nos dará la contribución del ión  $HD^+$ .

Si la muestra es de deuterio gaseoso conteniendo muy poco hidrógeno, las masas que se comparan son la 3 y 4. La masa 3 se



debe principalmente al ión  $\text{HD}^+$  con muy pequeña y a veces despreciable contribución de la molécula ionizada  $\text{H}_3^+$ . La masa 4 se compone de los iones  $\text{D}_2^+$  y una cantidad despreciable de  $\text{H}_2^+$ .

Cuando se analizan muestras gaseosas conteniendo hidrógeno y deuterio en concentraciones de magnitud parecida hay que comparar las intensidades de las masas 2, 3 y 4. (4.5.6).

## 2.1.2. Preparación de muestras.

El primer problema que se presenta al analizar agua con un espectrógrafo de masas es la preparación de una muestra de hidrógeno gaseoso para el análisis.

Lo mismo le sucede al amoníaco y el sulfuro de hidrógeno que no se pueden analizar directamente con la necesaria precisión. Por ello fué necesario poner a punto métodos de descomposición para formar hidrógeno.

Los métodos de descomposición de agua propuestos en la bibliografía son :

- 2.1.2.1. Descomposición por electrolisis (7) .
- 2.1.2.2. Descomposición sobre un filamento de wolframio .
- 2.1.2.3. Descomposición por zinc o compuestos de zinc.
- 2.1.2.4. Equilibrio con hidrógeno.

2.1.2.1. La descomposición del agua por electrolisis trae consigo la dificultad de electrolizar totalmente la muestra, cosa absolutamente necesaria ante el elevado factor de separación que presenta esta operación. En términos generales, electrolizando cerca del 98 % de la muestra inicial, la concentración de  $D_2$  en el gas global resultante se diferencia en un 14 % de la del gas inicial.

Es claro que ésto hace imposible la utilización de la electro-  
lisis para obtener una muestra de hidrógeno que sea representativa.

2.1.2.2. La descomposición del agua sobre un filamento de wolfram  
mio al rojo, fué el primer método utilizado.

Presenta la ventaja de que necesita poca cantidad de muestra,  
pero es preciso que la descomposición sea total, pues sino hay  
fraccionamiento de los isótopos. Además, los óxidos  $WO_3$ ,  $W_4O_{11}$ ,  
y  $WO_2$  formados a  $500^\circ C$ . pueden actuar como catalizadores en la  
reacción de intercambio  $H_2O$  HD (8).

Otra fuente de error puede ser debida a la adsorción del  $H_2$  y  
del posible vapor de agua sobre el óxido de wolframio formado en  
las paredes de vidrio de la cámara de reacción. Esto se traduce  
en un aumento del "retenido" y un efecto de memoria del aparato  
(9).

Los errores obtenidos en el análisis con este método de des-  
composición de la muestra de agua eran de  $\pm 10$  ppm. en muestras  
cuyo contenido en  $D_2$  sea inferior al 1 %.

2.1.2.3. La descomposición sobre zinc o sus compuestos  
(10.11.12.) tienen un fundamento análogo a la anterior y presenta  
la ventaja que el óxido no cataliza la reacción  $H_2O$  - HD.

El error del método es del  $\pm 1$  ppm. y el tiempo invertido

en la preparación de una muestra, teniendo el horno caliente es de 15 minutos aproximadamente.

2.1.2.4. Los tres métodos descritos, implican la descomposición de la muestra de agua a analizar. Sin embargo no es absolutamente necesario convertir la muestra de agua a analizar en hidrógeno gaseoso (13.14.15.16.17).

Esto se consigue mediante el método de equilibrio que consiste en poner en contacto las muestras de agua con hidrógeno o deuterio gaseoso en presencia de un catalizador de platino. Después de un tiempo conveniente la concentración de HD en el gas está en equilibrio con la concentración de HDO en el líquido.

Las muestras de gas en equilibrio se analizan en el espectrómetro de masas y el contenido original de  $D_2$  en el agua muestra, se calcula utilizando la constante de equilibrio adecuado a las condiciones de trabajo.

Es necesario que el agua a analizar sea muy pura para poder obtener una buena exactitud, pudiéndose alcanzar para muestras conteniendo 0,0150 moles % (concentración en el agua natural) un error de  $\pm 0,0003$  moles %. ( $\pm 2.63$  ppm.).

Es conveniente hacer resaltar que para alcanzar esta exactitud, es necesario poseer unos patrones con suficiente precisión puesto que el método exige intercalar una muestra entre dos patrones de concentración conocida.

## 2.2. Método Refractométrico

El índice de refracción del  $D_2O$  es apreciablemente más pequeño que el del agua ordinaria. Stokland halló que los índices de refracción del  $D_2O$  son función de la longitud de onda a  $20\text{ }^{\circ}C$ . (1).

Las diferencias entre los índices de refracción del  $D_2O$  y del  $H_2O$  oscilan entre  $4500$  y  $5500 \cdot 10^{-6}$  a  $20\text{ }^{\circ}C$  y para longitudes de onda comprendidas entre  $6500$  y  $4000\text{ Å}$ .

El valor máximo del  $n_{D_2O}$  está alrededor de  $6\text{ }^{\circ}C$  y el máximo del  $n_{H_2O}$  entre  $-1$  y  $-2\text{ }^{\circ}C$ , 2 coincidiendo ambos en unos  $5\text{ ó }6\text{ }^{\circ}C$ . por debajo del punto de máxima densidad (2).

La presencia del  $O^{18}$  en la muestra aumenta el índice de refracción. Si  $y$  es el aumento en la fracción molar de  $H_2O^{18}$  el correspondiente aumento del índice de refracción, viene dado por (3).

$$\Delta n = (+ 0,0007 \pm 0,0001) y$$

a  $20\text{ }^{\circ}C$ . y  $\lambda = 5876\text{ Å}$  (línea amarilla del helio).

Estas diferencias entre los índices de refracción del agua ordinaria y del agua pesada pueden usarse como base para su análisis isotópico.

Desde hace muchos años se han usado el refractómetro y el interferómetro para medir los cambios del índice de refracción en

soluciones y se ha encontrado que el uso del refractómetro está limitado porque es necesario controlar la temperatura dentro de  $\pm 0.01$  °C. para obtener la sexta cifra decimal en la medida del índice de refracción.

El interferómetro compara la refracción de un líquido con la de otro que tenga la misma composición y por tanto el mismo coeficiente de temperatura para el índice de refracción. Este es el motivo por el que se puede obtener más fácilmente mayor precisión con el interferómetro que con el refractómetro.

Al atravesar un rayo luminoso una muestra transparente la onda de este rayo se retrasa una cantidad que depende del espesor de la muestra y de su índice de refracción.

La diferencia del camino óptico viene dado por

$$\Delta p = l (n - n_o)$$

siendo

$\Delta p$  = diferencia de camino

$l$  = espesor de la muestra

$n$  = índice de refracción del material

$n_o$  = índice de refracción del medio ambiente.

Esta diferencia se ajusta mediante un vidrio compensador hasta lograr una línea acromática.

Un análisis geométrico del camino luminoso cuando se cambia el compensador, muestra que la longitud del camino está dada por la fórmula

$$\Delta p = ax - bx^2$$

siendo

$\Delta p$  = cambio del camino luminoso

$x$  = lectura del tambor del compensador

$a, b$  = constantes a determinar experimentalmente para cada aparato. (4).

Como  $N = \frac{\Delta p}{\lambda}$  siendo  $N$  el cambio de camino luminoso, como una medida del desplazamiento de los rayos de la banda central, entonces.

$$N = \frac{ax}{\lambda} - \frac{bx^2}{\lambda}$$

Los valores de  $\frac{a}{\lambda}$  y  $\frac{b}{\lambda}$  deben hallarse experimentalmente.

En la práctica se usa luz blanca y se obtiene una correlación empírica entre  $x$  (ó  $N$ ) y el índice de refracción y contenido en deuterio de las muestras de agua a analizar.

La reproductibilidad de los análisis hechos con interferómetro es de alrededor de  $\pm 0,01 - 0,02$  % moles de deuterio (5,6,7)..

Las muestras deben purificarse antes del análisis, según los métodos normales en muestras de agua pesada.

Las principales fuentes de error se deben a las variaciones de la temperatura puesto que aunque su influencia es muy inferior al caso del refractómetro, no es nula y hay errores del tipo 0,4 % por cada grado centígrado.



### 2.3. Conductividad Térmica

El método de conductividad térmica usado en la determinación de la relación del orto a parahidrógeno (1), se ha aplicado a la de deuterio en hidrógeno gaseoso. El método se basa en la diferencia de los calores específicos de los tres tipos de moléculas gaseosas H, HD y D<sub>2</sub>. El aparato se calibra con muestras de hidrógeno cuyo contenido en D<sub>2</sub> se conoce.

Estas muestras pueden prepararse por equilibrio de hidrógeno gaseoso con agua de concentración conocida o por mezcla cuantitativa de hidrógeno y deuterio gaseosos y llevando a equilibrio la mezcla sobre un hilo caliente de níquel.

Para cada análisis se necesitan unos 2-3 cm<sup>3</sup> de gas a 25 °C. y 1 atm. de presión.

Sin embargo este método puede usarse solamente para muestras conteniendo más del 1 % molar de deuterio (2). El error del método es de un  $\pm$  0,1 moles % de D<sub>2</sub>.

En (1) se trabajó a una presión total de 0,05 mm<sub>Hg</sub>, si bien otros autores (3) consideran necesario trabajar a unos 10 mm<sub>Hg</sub> y usar muestras de 10 cm<sup>3</sup> de volúmen para lograr la exactitud citada.

El método implica grandes dificultades experimentales (4)

relacionadas fundamentalmente con las impurezas, oxígeno, vapor de agua que pueden arrastrar al hidrógeno.

Cleno y Silvan han empleado un método de análisis de  $D_2$ , midiendo la conductividad térmica de los vapores de  $H_2O$  y  $D_2O^2$  (5).

La primera determinación cuantitativa de deuterio se realizó espectroscópicamente por Urey, Brickwedd y Murphy (1), quienes determinaron el contenido en deuterio comparando las intensidades de las líneas  $\beta$  y  $\gamma$  del espectro Balmer. Como ya hemos indicado anteriormente, este método no era muy seguro y solo se podía usar con espectrógrafos de gran dispersión.

Tomkins y Fred (2) han desarrollado un método espectrográfico capaz de analizar muestras desde el 1 al 99 % molar de deuterio. El método se basa en la medida de las intensidades relativas de las líneas  $H\alpha$  y  $D\alpha$  en el espectro, obtenido mediante una descarga de alta frecuencia entre dos electrodos y a baja presión. Para hallar la concentración de deuterio, es preciso un calibrado previo del aparato.

La espectroscopia de absorción en el infrarrojo y en el ultravioleta se ha usado por Taylor y Colab, en el análisis de distintas mezclas isotópicas, como son deuterometanos en metano al 1-2 % de composición (3); mezclas  $NH_3$  -  $NH_2D$  (4) y mezclas benceno-deuterobenceno (5) .

KistiaKowsky y Tichenor (6) han empleado el método de absorción en el infrarrojo para analizar deuterio en mezclas  $HCl$  -  $DCl$ .

J. Gaunt (7, 8, 9) ha puesto a punto el método llamado de absorción diferencial de doble haz, mejorando notablemente los resultados obtenidos hasta este momento utilizando la espectrometría infrarroja.

Este método se basa en lo siguiente:

La ley fundamental de la absorción luminosa, para un solo compuesto y a una longitud de onda dada, ley de Beer-Lambert, es

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon c l} \quad (1)$$

donde

$I_0$  = intensidad de luz incidente sobre la muestra.

$I$  = intensidad después de atravesar la muestra

$l$  = espesor de la celda que contiene la muestra

$c$  = concentración.

$\epsilon$  = coeficiente de extinción de la sustancia para una longitud de onda dada.

La ecuación (1) se puede escribir también

$$d = \lg I_0 - \lg I = \epsilon c l. \quad (2)$$

siendo  $d$  la densidad óptica.

Si aplicamos esto a dos muestras de concentraciones  $c_1$  y  $c_2$

$$d_1 = \lg I_0 - \lg I_1 = \epsilon l c_1$$

$$d_2 = \lg I_0 - \lg I_2 = \epsilon l c_2$$

y restando ambas ecuaciones

$$d_1 - d_2 = \lg I_2 - \lg I_1 = \epsilon l (c_1 - c_2)$$

Si se desea tener una gran diferencia entre las densidades ópticas  $d_1 - d_2$  cuando la diferencia de concentración  $c_1 - c_2$  sea pequeña, el producto  $\epsilon l$  debe ser grande. El valor de  $\epsilon$  es uno determinado para cada banda de absorción, pero  $l$  puede variarse para lograr las condiciones deseadas.

En el análisis de muestras de  $D_2O$  de concentración comprendida entre el 99-100 % es posible lograr una exactitud aceptable ( $\pm 0,01$  %), midiendo la concentración de  $H O D$  en la muestra.

La banda fundamental de absorción del  $H O D$  está en  $2,95 \mu$  y presenta un coeficiente de absorción muy alto. Por tanto  $l$  debe ser pequeño (alrededor de  $0,05$  mm), lo que implica ciertas dificultades.

Estas se pueden evitar mediante una técnica de comparación diferencial.

Supongamos para una muestra A  $I_0 = 100$  e  $I_A = 10$ ; entonces la absorción medida es:

$$\frac{I_0 - I_A}{I_0} \times 100 = 91 \%$$

Esto es, se tiene una diferencia de una unidad entre las dos medidas.

Si comparamos las muestras A y B, con una tercera C,  
( $I_c = 11$ ), entonces:

Muestra A - Absorción diferencial

$$= \frac{I_c - I_A}{I_c} \times 100 = \frac{11 - 10}{11} \times 100 = 9,1 \%$$

Muestra B - Absorción diferencial

$$= \frac{I_c - I_A}{I_c} \times 100 = \frac{11 - 9}{11} \times 100 = 18,2 \%$$

con lo que estas diferencias pueden ya medirse con más precisión,  
pues se tiene un incremento de 9,1 unidades entre las dos lecturas.

Para compensar las pérdidas de la energía incidente sobre  
el detector que ocasiona esta técnica, las rendijas del espectrómetro  
deben ser anchas, ocasionando una menor resolución. La ban  
da de  $2,95 \mu$  de agua líquida es bastante ancha y no está oscureci-  
da por las bandas próximas lo que hace que no sean necesarias  
grandes resoluciones. Se puede utilizar un prisma de fluoruro de  
litio.

En las medidas de muestras o concentraciones elevadas, la  
muestra se compara con un vidrio normalizado y de esta forma se  
hace el tarado del aparato.

En los análisis de muestras con menos del 1 % de  $D_2O$ , las  
dos especies predominantes son  $H_2O$  y  $HDO$ , (frente a  $D_2O - HDO$  a

concentraciones 99 - 100 %); y las bandas del  $H_2O$  se solapan con la otra banda de absorción del HDO a  $3,98 \mu$  , por lo que hace que los análisis de concentraciones menores al 1 % en  $D_2O$  median te espectroscopia infrarroja, no sea de tan buenos resultados como a concentraciones elevadas.

## 2.5. Método de la resonancia magnética-nuclear.

Vladimirsky y colab. describen en (1) el fundamento, puesta a punto y resultados alcanzados mediante este método.

Se basa en el hecho de que las diferencias entre los momentos magnéticos de los núcleos de hidrógeno y de deuterio permiten medir las amplitudes de las resonancias del hidrógeno y del deuterio sin interferencia mutua y asegura una ausencia de errores sistemáticos para las concentraciones de saturación de deuterio próxima al 100 %.

En ausencia de uno de los isótopos, la amplitud, medida experimentalmente, de la señal correspondiente es igual a cero, dentro de los límites de errores experimentales del método.

Las concentraciones isotópicas se miden según un método relativo, comparando las amplitudes de las señales de las muestras desconocidas con las de una patrón, utilizando la señal correspondiente al isótopo presente en menor proporción.

Es preciso un iman cuya heterogeneidad de campo sea despreciable, ya que de no ser así aparece una interferencia de las señales procedentes de las diferentes partes de la muestra, lo que acentúa fuertemente la influencia de la geometría del sistema disminuyendo la exactitud de las medidas.



Para obtener resultados reproducibles, es preciso que el ensanchamiento de la línea observada sea varias veces menor que la anchura natural.

Esta anchura natural varía bastante con la composición química de la muestra; para protones en agua es del orden de 0,1 Hz.

Para realizar medidas con líneas de ancho reducido, se necesitaría un campo en el seno de la muestra de 0,1 milioersted.

El uso de sales paramagnéticas para aumentar el autoensanchamiento de las líneas permite el uso de imanes cuya homogeneidad sea del orden de 0,1 oersted y simplifica la relación existente entre amplitud de la señal de resonancia magnética nuclear y la concentración isotópica.

El aparato destinado al análisis, además de poseer una sensibilidad elevada, debe asegurar que las indicaciones de los instrumentos no varíen en el tiempo y que se mantiene constante la graduación al cambiar de muestra.

Según este método, Vladimírsky midió la densidad de un agua 99,999 % molar en deuterio y da el siguiente valor:

$$D_{25}^{25} = 1,10772 \pm 0,00001$$

## 2.6. Métodos densimétricos.

Las densidades del agua pesada pura y la del agua natural difieren en un 10 % aproximadamente. La variación del contenido en deuterio de una muestra se traduce en una variación sensible de su densidad.

Por tanto, los métodos utilizados en la determinación de la densidad de muestras líquidas pueden aplicarse a la determinación del contenido en deuterio de muestras de agua.

Longsworth (1), Swift (2), Huffmann (3), y Voskuyl (4) han deducido sucesivamente una relación matemática entre el contenido en deuterio de una muestra y su densidad.

$$N = \frac{a \cdot \Delta S}{1 - b \cdot \Delta S}$$

siendo

$$S = \frac{\delta - d_1}{d'_1}$$

donde a y b son dos coeficientes, funciones de las densidades y pesos moleculares del D<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>O puros.

A continuación se indican los métodos densimétricos más importantes:

### 2.6.1. Método picnométrico

La medida de la concentración en deuterio de una muestra de agua, con el método picnométrico es relativamente sencilla y no requiere aparatos complicados. Se necesitan una buena balanza con pesas bien calibradas y un termostato; a veces una "caja seca".

Los métodos usados principalmente para medir la densidad de mezclas  $H_2O - D_2O$  son :

#### 2.6.1.1. Método del picnómetro único.

Sea  $V$  el volúmen de un picnómetro de vidrio Pyrex ó cuarzo, a la temperatura de  $25^{\circ}C$ . provisto de una fina señal en el tubo capilar. Se determina el peso  $P_0$  del picnómetro vacío y seco y se corrige el peso del aire.

Se llena el picnómetro con agua natural destilada a vacío de forma que el menisco del agua quede en las proximidades de la señal de referencia cuando el picnómetro esté termostatado a  $25^{\circ}C$ . Se determina la distancia  $h_1$  entre la señal de referencia y el menisco, y el peso  $P_q$  del picnómetro lleno de agua natural.

A continuación se efectúa la misma operación, pero con la muestra  $H_2O - D_2O$  y se obtiene de esta forma el peso  $P$  y el desnivel  $h_2$ .

Fijando de antemano el signo  $+$  cuando el menisco está por

debajo y el signo - cuando está por encima de la señal de referencia, podremos escribir:

$$V = \frac{P_1}{d_1'} + h_1 s. \quad (1)$$

$$V = \frac{P_2}{\delta} + h_2 s. \quad (2)$$

donde :

$P_1$  y  $P_2$  son los pesos del agua natural y de la muestra contenidos en el picnómetro.

$d_1'$  es la densidad del agua natural a 25 °C.

$\delta$  es la densidad de la muestra de  $H_2O - D_2O$  a 25 °C. y  $s$  es la sección media del capilar.

Igualando (1) con (2) se tiene

$$\frac{\delta}{d_1'} = \frac{P}{P_1 + (h_1 - h_2) s d_1'}$$

y sustituyendo  $\delta$  en función de  $\Delta S$ :

$$S = \frac{P_2}{P_1 + (h_1 - h_2) s d_1'} - \frac{d_1}{d_1'}$$

siendo  $d_1$  la densidad del  $H_2O$  pura a 25 °C.

#### 2.6.1.2. Método de los dos picnómetros.

Washburn y Smith (1), propusieron el uso de dos picnómetros cuyos pesos, volúmenes y formas fuesen lo más iguales posible.

Para calcular la diferencia de densidades entre las dos muestras, una de agua y otra desconocida, se llenan los dos picnómetros, uno con agua natural y el otro con la muestra a determinar.

Se introducen en un termostato y una vez alcanzado el equilibrio térmico, se miden los desniveles de los meniscos y los respectivos pesos debidamente corregidos.

Se vacian, se pesan y se vuelven a llenar; el que había contenido agua natural se llena con la muestra y viceversa.

Se termostatan y se miden de nuevo los desniveles y la diferencia de peso entre ambos, teniendo la precaución de colocar cada picnómetro en el mismo plato de la balanza en ambas pesadas.

Se pueden plantear entonces las siguientes ecuaciones:

$$P_2 + (V_2 + V'_2) = P_1 + (V_1 + V'_1) d'_1 + m' \quad (4)$$

$$P_2 + (V_2 + V''_2) d'_1 = P_1 + (V_1 + V''_1) + m''. \quad (5).$$

en las que:

$P_1$  y  $P_2$  = masas de los dos picnómetros vacíos.

$V_1$  y  $V_2$  = volúmenes referidos hasta la señal de los capilares.

$V''_1$  y  $V''_2$  = id. que el anterior para la segunda pesada (  $V$  es de signo más si el menisco queda encima de la señal).

$\delta$  = densidad de la muestra desconocida.

$d_1^1$  = densidad del agua natural

$m'$  = diferencia de máx entre los picnómetros 1 y 2 en la 1ª parte de la medida.

$m'' = \text{id. que la anterior en la segunda parte de la medida.}$

De (4) y (5) se deduce fácilmente

$$S = \frac{m' - m''}{(V_1 + V_2)d_1} - \frac{(V_1'' + V_2')(m' - m'')}{(V_1 + V_2)^2 d_1'} +$$

$$+ \frac{(V_1' - V_1'') + (V_2'' - V_2')}{V_1 + V_2} + 0,000016$$

Para obtener una precisión de  $10^{-6}$  en S es necesario un termos-  
tato que pueda mantenerse dentro de pocas milésimas de grado de va-  
riación de temperatura; las dimensiones del menisco es necesario leer  
las con una precisión de  $\pm 0,001$  cm. y la pesada se debe dar con un  
error de  $\pm 0,03$  mg.

Silvermann y Gossen (2) con el método del picnómetro doble, con  
picnómetros de  $50 \text{ cm}^3$  de volúmen y trabajando a  $25^\circ\text{C.} \pm 0,2^\circ\text{C.}$   
midieron mezclas de  $\text{D}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  con contenidos oscilando entre el 1 y  
el 99 % de deuterio, con un error medio de  $\pm 0,02$  moles % de deute-  
rio.

Brigoli (3) dice que el tiempo requerido para hacer una determina-  
ción completa por el método picnométrico, es de unas 6 horas.

### 2.6.2. Método de la gota descendente

El principio en el que se basa la determinación de la densidad de un  
líquido con el método de la gota que cae es el siguiente: Se mide el tiem-  
po invertido en recorrer una distancia definida por dos trazos, por una

gota de dimensiones conocidas en el seno de un líquido inmiscible con la muestra.

El líquido que se usa como medio debe tener una densidad algo más baja que la del líquido a medir y poseer una viscosidad muy baja.

En primera aproximación la velocidad de caída de la gota viene dada por la ley de Stokes:

$$V = \frac{x}{t_1} = \frac{2 g r^2 (d_1 - d_0)}{\mu}$$

donde

$V$  = velocidad de descenso de la gota de agua (cm. / seg.).

$x$  = camino recorrido (cm).

$t_1$  = tiempo invertido en recorrer  $x$  (seg.).

$r$  = radio de la gota (cm.)

$g$  = aceleración de la gravedad (cm. / seg.<sup>2</sup>).

$d_1$  = densidad de la muestra a analizar (g./cm<sup>3</sup>).

$d_0$  = densidad del medio (g./cm<sup>3</sup>).

$\mu$  = viscosidad del medio (poises).

El método de la gota se utilizó para determinar la concentración del deuterio en el agua por Vogt y Hamilton (1) y por Fenger-Eriksen, Krogh y Ussing (2).

Para obtener determinaciones exactas y reproducibles de la densidad, a partir de la velocidad de caída, es preciso elegir el me-

dio, dimensiones de la gota y temperatura de termostatación de forma que el tiempo sea suficientemente grande para obtener la precisión necesaria y simultáneamente se mantengan constantes los factores que aparecen en la fórmula de Stokes.

Para determinar la concentración en deuterio, si  $t_1$  y  $t_2$  son los tiempos de descenso de dos gotas pertenecientes a la muestra incognita y a la patrón respectivamente, llamando  $d_1$  y  $d_2$  a las densidades relativas se tiene :

$$d_1 - d_2 = C \left( \frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2} \right)$$

Dado que la gota descendente en el caso de mezclas  $H_2O - D_2O$ , no sigue exactamente la ley de Stokes, el valor de  $C$  es una función de la concentración de deuterio de la mezcla, es necesario hacer un calibrado del aparato con una serie de muestras de concentración en deuterio conocida.

Keston, Rittenbeig y Schoenheimer (3) usaron como líquido inmiscible ortofluortolueno, que tiene a  $26,8^{\circ}C$ , una densidad relativa al agua de 0,9996.

Las gotas se obtienen mediante una pipeta construida de tal manera que asegure siempre igualdad de diámetros.

Diversos autores han dado algunos diseños de micropipetas adecuadas a este fin (2, 3, 4).



Para una velocidad de caída de 1 cm/seg. las variaciones del diámetro de la gota no deben ser mayores de un 0,1 %.

El tubo en el que se coloca el líquido inmiscible está termotado a  $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$ . Las dimensiones de este tubo no son fijas, su diámetro interno debe ser por lo menos diez veces el diámetro de la gota para evitar el efecto de pared.

A continuación damos una tabla en la que se comparan los resultados de los métodos del flotador y de la gota.

Comparación de los métodos del flotador y de la gota. (5).

Muestra	% molar de flotador	deuterio gota	diferencia %
a	0,1061	0,105	1,0
b	0,2931	0,287 <sub>5</sub>	1,9
c	0,3246	0,326	0,7
d	0,4204	0,417	0,8
e	0,4448	0,440 <sub>5</sub>	1,0
f	0,5541	0,548 <sub>5</sub>	1,0
g	0,5107	0,513	0,4
h	0,5731	0,570	0,5

### 3. Métodos con flotador.

El uso de un flotador para la determinación del peso específico probablemente fué sugerido por primera vez por Davy en su trabajo sobre la densidad de sales de los metales alcalinos.

#### 3.1. Adición de agua destilada a la muestra

Posteriormente, Pisati y Reggiani (1) usaron un método del flotador para estudiar líquidos. Estos investigadores estaban interesados en primer lugar en la densidad del agua del mar y usaron dos métodos de estudio. En uno de ellos emplearon un flotador de peso específico conocido y añadían agua destilada a la solución que investigaban hasta que el flotador se mantenía en el seno del líquido.

#### 3.2. Adición de pesos al flotador

En otro método, el equilibrio de flotación se alcanzaba mediante adición de pesos de platino al flotador.

Nansen (2) en 1896, mientras estudiaba la salinidad del agua del mar en una base del Polo Norte, desarrolló independientemente el mismo método usando preferentemente el que corresponde a la segunda medición de Pisati y Reggiani. Añadía al flotador pesos hasta que se conseguía el equilibrio aproximadamente. El ajuste final se obtenía mediante ligeras variaciones de la temperatura.

Warrington (3) también propuso y usó este método en 1899. Algunos de estos investigadores lograron errores de una parte en varios cientos de miles.

### 3.3. Variación de la presión

Lamb y Lee (4) propusieron producir un desplazamiento del flotador usando un material no muy rígido y alterando su flotabilidad por cambios en la presión del aire que esté encima del líquido

### 3.4. Flotador magnético

También Lamb y Lee (4) propusieron colocar una pieza de hierro dulce en el seno del flotador y mediante una corriente eléctrica en un circuito externo convenientemente colocado, ejerce una atracción electromagnética en sentido vertical sobre el núcleo del flotador. Lamb y Lee adaptaron este método para su trabajo, sugiriendo que la utilización de la variación de la presión indicada en el apartado anterior podría complicarse con el cambio de la solubilidad del aire en el líquido al variar aquélla.

Sin embargo, una modificación del método temperatura - flotador de Richards y otros, y del presión - flotador de Lamb y Lee, es el método seguido preferentemente por Kirschbaum y sus colaboradores para sus análisis de  $D_2O$ .

El flotador magnético también se ha usado por muchos investigadores.

### 3.5. Método flotador - temperatura

#### 3.5.1. Introducción.

En 1912 Richards y sus colaboradores (5.6.7.), propusieron una modificación en el método del flotador conocido hasta entonces, en el que la temperatura era el factor variable y lo aplicaron al análisis cuantitativo de distintas disoluciones con éxito notable.

Según Richards, el método modificado consiste sobre todo en la determinación de la temperatura exacta a la que la solución desconocida alcanza la misma densidad que otra dada, mediante un flotador calibrado previamente. Esta igualdad en la densidad viene señalada por el fenómeno comunmente conocido por "equilibrio de flotación" cuando el sólido completamente sumergido en el líquido no sube ni baja en el seno del mismo. A mayor densidad de la solución desconocida corresponde una mayor temperatura para alcanzar el equilibrio de flotación.

El método flotador - temperatura para analizar el contenido de deuterio en el agua se ha usado y se usa en muchos laboratorios. Entre los primeros investigadores que lo utilizaron podemos señalar a Lewis y MacDonald (8), Briscoe y sus colaboradores (9-10), Dole (11) y otros.

El flotador - temperatura se ha usado en los laboratorios de la Universidad de Columbia y laboratorios asociados por Voskuyl

y colaboradores (12) Mckowe (13), Dole y sus colaboradores (14) y por Wright (15-16).

El principio en que se basa el método flotador - temperatura es bastante sencillo y análogo al indicado por Richards. La temperatura a la que un pequeño flotador de vidrio ó cuarzo, tiene la misma densidad que una muestra desconocida de agua (el flotador ni sube ni baja), se compara con la temperatura a la que el flotador tiene la misma densidad que un patrón. Esta diferencia de temperatura justamente con los datos de los coeficientes de dilatación del agua, cuarzo ó vidrio Pyrex y  $D_2O$ , permite el cálculo de la diferencia de densidad entre el agua patrón y la muestra desconocida.

### 3.5.2. Flotador

El material empleado en la mayoría de los flotadores utilizados en los trabajos citados es cuarzo ó vidrio Pyrex. El diseño es también importante habiéndose usado varias modificaciones.

Richards y Shipley (5) aconsejaron el uso de un flotador con forma de pez. Por otra parte Emeleus y otros (9) prefieren un flotador cilíndrico y liso, pues encontraron que este tipo respondía más rápidamente a las variaciones de densidad del líquido. Su longitud de 75 mm. y su diámetro de 4 mm., con un anillo en la parte superior para poder agarrarlo con un gancho de vidrio.

En los laboratorios Trail (primera planta americana de produc-

ción de agua pesada por electrolisis), se usó un flotador de cuarzo fundido de 45 mm. de longitud total con un bulbo de aire de unos 10 mm de diámetro hacia su parte superior, calibrado para que flote a 24 °C. en el agua patrón.

Voskuyl y colaboradores usaron un flotador de cuarzo en forma de habano, algo más vacío cerca de la base que en la cabeza y con una densidad tal que flotaba en agua patrón a 25,2 °C.

La densidad del flotador, claro está depende de su peso y de su volumen. Para obtenerlo de las características requeridas se juega con el tamaño de la burbuja de aire en su interior. Una vez construido el flotador, hay que ajustarlo mediante adiciones ó sustracciones de cuarzo ó vidrio, ó bien con mercurio en el espacio vacío.

El flotador debe estar escrupulosamente limpio. Es aconsejable limpiarlo con frecuencia suficiente con mezcla crómica, sulfonítrica ó con ácido nítrico y agua oxigenada y después se lava repetidas veces con agua destilada.

### 3.5.3. Purificación de agua

Las muestras a analizar con el flotador deben ser purificadas previamente. Al efectuarlo debe tenerse un cuidado extremo en evitar pequeños fraccionamientos isotópicos, pues mediante el flotador se pueden determinar alrededor de 0,0002 moles %, es decir se mi-

den variaciones de densidades de unos 0,2  $\gamma$  ( $\pm$  0,0000002 unidades de densidad relativa al agua).

Se han propuesto muchos métodos de purificación de las muestras a analizar, algunos de los cuales han sido desarrollados durante un largo período de tiempo.

Dole y otros (14) describen un evaporador que purifica agua con un fraccionamiento isotópico despreciable dentro de los límites de error. En este aparato el agua a purificar entra lentamente (1 ml/ min.) en un serpentín calentado con vapor y contracorriente entre aire seco (0,41/ min. aprox.). El agua evaporada va a un condensador y el condensado va a un tubo colector que sirve también como cámara del flotador. Se evita el fraccionamiento isotópico mediante evaporación completa.

#### 3.5.4. Análisis

Según se ha visto, la muestra de agua se destila directamente en la cámara del flotador, que suelen ser de 25 x 100 mm. Debe estar cuidadosamente limpia de forma análoga a la usada para el flotador.

La cámara se sumerge en un termostato, que normalmente es doble, de acuerdo con la sugerencia de Lamb y Lee (4). Uno de los tanques es pequeño pero bien aislado y se llena con agua, va provisto de fuerte agitación. La temperatura de este baño se controla por un relé de mercurio.

La cámara del flotador se coloca en el baño interior.

Mediante este termostato de doble tanque, la temperatura interior se mantiene constante dentro de  $\pm 0,0003^{\circ}\text{C}$ . durante intervalos de tiempo suficientemente largos para conseguir observaciones precisas sobre la velocidad de subida ó bajada del flotador.

La temperatura se lee mediante un termómetro de resistencia de platino ó un termómetro de Beckmann. Con el termómetro de platino, trabajando a  $25^{\circ}\text{C}$ ., el error es de  $0,078 \%$  y con el Beckmann de  $0,26 \%$  en densidad. (780 y 2.600 ppm. respectivamente).

El flotador se calibra primeramente determinando su temperatura de flotación en agua patrón. Esta es la temperatura a la cual no se mueve. Para análisis de muestras cuyo contenido en  $\text{D}_2\text{O}$  es menor del 1 % el agua patrón es agua destilada ordinaria ó agua natural.

La posición y movimiento del flotador se observan por medio de un catetómetro.

Después del calibrado el flotador se lava con agua de densidad próxima a la de la muestra desconocida y se coloca en la cámara que contiene la muestra.

Esta cámara se coloca en el tanque interior del termostato y



se cambia la temperatura hasta obtener de nuevo la inmovilidad del flotador.

Es evidente que el método de observación directa de la temperatura a la que no hay movimiento sería muy pesado y llevaría mucho tiempo. Sin embargo no es necesario, pues Richards y Shipley (5-6), hallaron que un cambio en la temperatura de flotación de  $0,001^{\circ}\text{C}$ . es suficiente para cambiar la dirección del movimiento del flotador. Emeleus y otros (9) han demostrado que sobre un intervalo de temperatura del orden de  $0,1^{\circ}\text{C}$ . la velocidad del flotador (que es prácticamente constante a una temperatura dada) presenta una relación lineal con la separación de la verdadera temperatura de flotación.

Por tanto, llevando a un diagrama la temperatura del flotador en función de su velocidad (de elevación y de descenso), la temperatura de inmovilidad puede hallarse por extrapolación.

#### 3.5.5. Resultados

A continuación y como ejemplo, damos una tabla representativa de las principales características y resultados obtenidos mediante estos métodos de análisis de muestras de agua, conteniendo  $\text{D}_2\text{O}$ .

Algunas posibles aplicaciones del análisis con flotador.

Concentración de deuterio moles %.	Pureza de la muestra	Precisión Y	Tiempo de la determi nación.	Determina- ciones por muestra.
0,00 - 0,05	Alguna conta	$\pm 0,1$	2	4
	minación (es			
	pecialmente			
	inorgánicas).			
	Fuertemente	$\pm 0,3$	2	4
	contaminacio			
	nes.			
	Análisis de	$\pm 0,7$	1	2
0,1 - 1	rutina.			
	Sin contamin.	$\pm 0,2$	2	2
	orgánica ó inor			
	gánica volátil			
	(excepto CO <sub>2</sub> ).			
	Alguna conta-	$\pm 1 - 2$	2	4
	min. orgánica y			
	sales inorgáni-			
1 - 3	cas.			
	Alguna conta-	$\pm 2 - 6$	2	4
	min. orgánica.			
Intervalos	Sin contamin.	$\pm 2 - 10$	2 - 4	2 - 4
más altos.	orgánica ni			
	inorgánica			
	volátil.			

### 3.6 Variante del método flotador - temperatura

#### 3.6.1. Método con tarado del aparato.

El año 1950 Sapirstein (15) propuso una interesante modificación del método temperatura - flotador. Preparó un flotador de vidrio Pyrex con una densidad análoga a la del agua destilada a 20 - 25 °C, con un volumen de 0,5 - 0,05 cm<sup>3</sup>.

Se coloca en un recipiente adecuado con la muestra a analizar y éste en un baño cuya temperatura se controla.

Se va bajando la temperatura del baño y se anota aquella a la que el flotador se despega del fondo del recipiente que lo contiene. La determinación puede repetirse tantas veces como sea preciso.

La ventaja principal de esta variante es que no es preciso tener un termostato controlado con precisión. Sin embargo en este método de Sapirstein es necesario un tarado previo del aparato con muestras de concentración conocida en D<sub>2</sub>O.

#### 3.6.2. Método absoluto.

Cerrai, Marchetti y Silvestri (16, 17), demostraron como es posible usar el método propuesto por Sapirstein como método absoluto. El flotador usado por estos investigadores es una pequeña esfera de vidrio con aire en su interior y que lleva un pequeño pedúnculo de vidrio macizo en la parte de abajo. Sus dimensiones son : unos 10 mm. de longitud y 5 mm. de diámetro en la zona más gruesa.

El depósito que aloja el flotador tiene unas dimensiones tales que se utilizan en cada lectura  $0,8 - 1,5 \text{ cm}^3$ . de muestra solamente.

### 3.6.2.1. Temperatura de trabajo $25^\circ\text{C}$ .

La muestra de agua, después de las normales purificaciones se destila tres veces a vacío en un destilador de tres etapas y la muestra cae directamente en el depósito que contiene el flotador.

Se coloca la muestra en un termostato con agua, provisto de un agitador y próximo al bulbo de un termómetro.

El termostato se calienta hasta que la densidad del agua es menor que la del flotador, con lo que éste se adapta al fondo del depósito. En este momento se interrumpe la calefacción, se refrigera por convección natural y se determina la temperatura a la que el flotador se despegue del fondo del depósito. Se repite la operación con agua destilada y se tiene un nuevo valor de la temperatura.

$$x = \frac{\frac{d_0}{cd'_1} - 1}{\left(\frac{M_2}{M_1} - 1\right) - \left(\frac{M_2}{M_1} \frac{d_1}{d_2} - 1\right) \frac{d_0}{cd'_1}} - \frac{3\beta(t - t_0) \frac{d_0}{cd'_1}}{\frac{M_2}{M_1} \left(1 - \frac{d_1}{d_2}\right)}$$

donde:

$d_0$  es la densidad del agua natural a la temp.  $t_0$ .

$d'_1$  es la densidad del agua natural a la temp.  $t$ .

$d_1$  es la densidad del óxido de protio a la temp.  $t$ .

el coeficiente de dilatación lineal del vidrio puro  $^\circ\text{C}$ .

$d_2$  la densidad del óxido de deuterio puro a la temp.  $t$ .

$M_1$  peso molecular del  $H_2O$ .

$M_2$  peso molecular  $D_2O$ .

$c$  es el cociente entre las densidades del óxido de potasio puro y la del agua natural. Su valor numérico es de 0,999984 y se puede considerar como independiente de la temperatura.

Cerrai, Marchetti y Silvestri, usando flotadores de vidrio Ignis y Pyrex, con una temperatura de despegue en agua natural, alrededor de  $25^{\circ}C$ . y con muestras de hasta un 10 % en moles, han obtenido una precisión de  $\pm 30$  ppm. ( $\pm 3 \%$ ).

#### 3.6.2.2. Temperatura de trabajo $8^{\circ}C$

Brigoli, Cerrai y Silvestri (18-19), han mejorado el método usando flotadores de cuarzo, con una temperatura de despegue en agua natural de alrededor de  $8^{\circ}C$ .

Este método a baja temperatura permite medir concentraciones de deuterio del orden de 0,1 % con una precisión de  $\pm 0,0002 - 0,0003$  moles %. El agua natural se puede analizar con un error relativo de  $\pm 2$  % de su contenido en deuterio.

Una determinación completa requiere un tiempo de unos 20 minutos.

### 3.6.2.3. Análisis de muestras ricas en D<sub>2</sub>O.

Para los análisis de muestras con concentraciones comprendidas entre el 97 y el 100 % en moles de D<sub>2</sub>O usando este método es necesario una muestra patrón que tenga una concentración lo más próxima posible al 100 % en D<sub>2</sub>O. Adorni, Brigoli y Silvestri (20) han descrito un método electrolítico que permite preparar una muestra con concentración muy parecida a la del agua pesada pura.

Método	Precisión (moles %)
Espectrometría de masas	$\pm 0,00001$
Refractometría	$\pm 0,01$
Conductividad térmica	$\pm 0,1$
Espectrometría infrarroja	$\pm 1\% - (0-80\%)$ .
" "	$\pm 0,5\% - (80-98\%)$ .
" "	$\pm 0,01 (98-99\%)$ .
Resonancia magnética nuclear.	$\pm 0,001$
Picnometría.	$\pm 0,02$
Método de la gota.	$\pm 0,001$
Flotador velocidad - temperatura.	$\pm 0,0002$
Flotador ( $t_0 = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	$\pm 0,0030$
" ( $t_0 = 8\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	$\pm 0,0003$
" doble imagen	$\pm 0,0001$

#### 4.1. Introducción

Continuando la dirección de trabajo de Silvestri y colaboradores y de acuerdo con la opinión de H. C. Urey, R. H. Crist y D. Rittenberg (1), que consideran que para concentraciones de agua pesada próximas a la del agua natural o menores, el método del flotador es el que tiene mejores posibilidades, hemos intentado aumentar la sensibilidad de la técnica de trabajo que se utilizaba en (2).

Su error de medida es de  $\pm 25$  ppm. trabajando a  $25^{\circ}\text{C}$  y 2-3 ppm a  $8^{\circ}\text{C}$  (4).

En la técnica de medida descrita en (2), se utilizaban sendos sistemas ópticos para la observación de la temperatura del baño en el que se mantenía la muestra con el flotador y la posición de éste.

Al intentar mejorar ambos medios montamos el aparato en cámara oscura y proyectamos las imágenes de la escala termométrica y del flotador en sendas pantallas, con un aumento de unas 100 veces.

De esta forma hemos conseguido obtener sobre la pantalla, junto al extremo del flotador la imagen de éste extremo obtenida por reflexión en el fondo del depósito que lo contiene. De esta forma el movimiento del flotador se determina con respecto a su imagen y por tanto la velocidad de despegue es el doble de la real de ascenso.

Trabajando en la forma que describimos más adelante y gracias a estas dos mejoras de realización obtenidas, se llegó a resultados en muestras con concentraciones próximas a las del agua natural con errores de  $\pm 6$  ppm. como máximo trabajando a  $25^{\circ}\text{C}$ .

Después se han realizado experiencias a  $10^{\circ}\text{C}$ . con la misma técnica y los errores obtenidos son de  $\pm 1$  ppm. en valor relativo a la muestra de agua tomada como referencia.

También se han preparado flotadores de  $t_0 = 6^{\circ}\text{C}$ . y con ellos se esperaba obtener errores de  $\pm 0,5$  ppm. A estas temperaturas surgen inconvenientes de tipo experimental como a continuación se indican (4.3.) y estos aconsejan la temperatura de  $10^{\circ}\text{C}$ , como la más conveniente.

## 4.2. Parte experimental

### 4.2.1. Flotador

La técnica de preparación de flotadores se encuentra totalmente depurada, pudiéndose preparar en cualquier forma, tamaño y temperatura de despegue.

El más comunmente usado es un microflotador que tiene una cabeza esférica llena de aire de unos 3 mm. de  $\phi_e$ , de la cual pende un vástago de vidrio macizo de 1-1,5 mm de  $\phi$  y forma aerodinámica; la longitud total de unos 6 mm.





Estas dimensiones se conservan aunque la temperatura de despegue varie. Todos los flotadores están soplados en vidrio Pyrex.

El depósito en el que se aloja el flotador también es de vidrio Pyrex y es un tubo de unos 6 mm. de  $\phi_i$ . que en su extremo inferior lleva una ampolla de unos 8-10 mm. de  $\phi_i$ . El flotador descansa sobre el fondo de esta ampolla.

La cantidad de muestras necesaria en cada determinación es de 1-1,5 cm<sup>3</sup>.

#### 4.2.2. Preparación de muestras.

Las muestras de agua natural y desconocida, después de purificadas previamente por los métodos habituales, se tridestilaban realizando la primera operación sobre Mn O<sub>4</sub> K, en un destilador a vacío análogo al descrito en (4) al que se ha montado una resistencia de calefacción en el último condensador, para poder pasar toda la muestra al tubo que contiene el flotador.

El error que se comete en la destilación cuando no es total, está dado por la expresión

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\left( \frac{\Delta L}{L} \right) \frac{1}{\alpha} - \frac{\Delta L}{L}}{1 - \frac{\Delta L}{L}}$$

en la que  $\frac{\Delta x}{x}$  es el error relativo de la concentración de la muestra después de la destilación respecto de la inicial, cuando queda sin des-

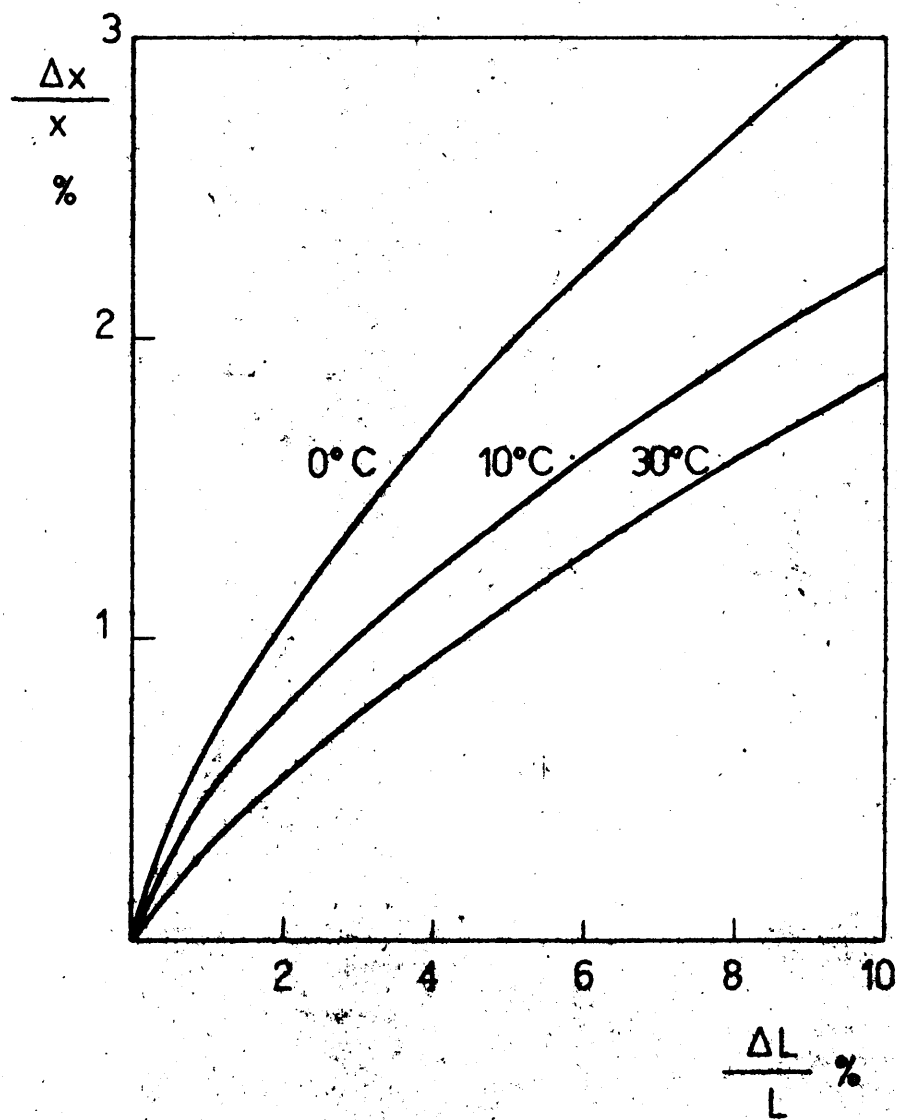


Fig. 4.2

tilar la fracción  $\frac{\Delta L}{L}$  de la muestra. En la figura se dá la variación relativa de  $\frac{\Delta x}{x}$  en función de  $\frac{\Delta L}{L}$  a 0, 10 y 20 °C. para valores de  $\alpha$  (volatilidad) de 1,120, 1,120, 1,087 y 1,066 respectivamente. Puede comprobarse en ella que para errores del orden de 1 a 2 ppm. en muestras de concentración próxima a la del agua natural, la fracción sin destilar que puede motivarlo es del orden 1-3 % a 0 °C y 3-7 a 30 °C.

Por este motivo se consideró necesario evitar el posible empobrecimiento de la muestra en el último refrigerante, en la forma siguiente: Realizadas las tres destilaciones se recoge en el tubo que contiene el flotador gran parte de la muestra. Las pequeñas gotas que quedan en el tubo del refrigerante se destilan mediante calefacción suave y se condensan en el tubo que contiene la muestra que ha sido sumergido en un vaso con agua fría. De esta forma toda la muestra pasa al tubo que contiene el flotador.

Durante la desgasificación puede presentarse un enriquecimiento de la muestra que se estimó de la siguiente forma. La temperatura inicial se supone 20 °C, y la temperatura alcanzada después de la desgasificación en el peor de los casos es de 0 °C por lo tanto este calor sensible de la muestra ha de convertirse en calor latente para la destilación de parte de la muestra durante la desgasificación. La cantidad de calor que llega a la muestra a través de la pared, supuesta ésta a 20 °C, es despreciable frente a ésta. Así se estimaba en un 3 % la cantidad de muestra perdida que se traduce

en un enriquecimiento de la misma inferior al 0,5 % (0,7 ppm. a concentraciones próximas a las del agua natural).

#### 4.3. Experiencias a temperaturas próximas a 25 °C.

Se han preparado varios flotadores y se ha elegido como más conveniente uno cuya temperatura de despegue es  $t_0 = 26,15$  °C.

##### 4.3.1. Descripción del aparato

Para la descripción del aparato (fig. 4.3.) lo dividiremos en las siguientes partes:

##### 4.3.1.1. Sistema óptico de observación del termómetro.

Para la observación de los termómetros Beckmann de 0,01 y 0,001 °C, 1, empleados en las medidas se utilizó un proyector de 100 watts. 2, y un sistema óptico 3, formado por el objetivo (1:4,5) de una cámara fotográfica. Ambos van montados sobre una plataforma, 4, que permite enfocar la parte del termómetro que interesa. La lámpara de 100 watts está situada en el interior de un conjunto, 5, refrigerado por agua para evitar que se caliente el termómetro. La imagen de la columna termométrica proyecta en una pantalla, 6, en la que se ha dispuesto una hoja de papel con las señales de las centésimas de grado trazados, en la que se puede anotar la temperatura en el momento de despegue del flotador, tal como se indica en la figura 2. Los trazos verticales a 0,160 °C, y los valores representados corresponden a una muestra de las ana-

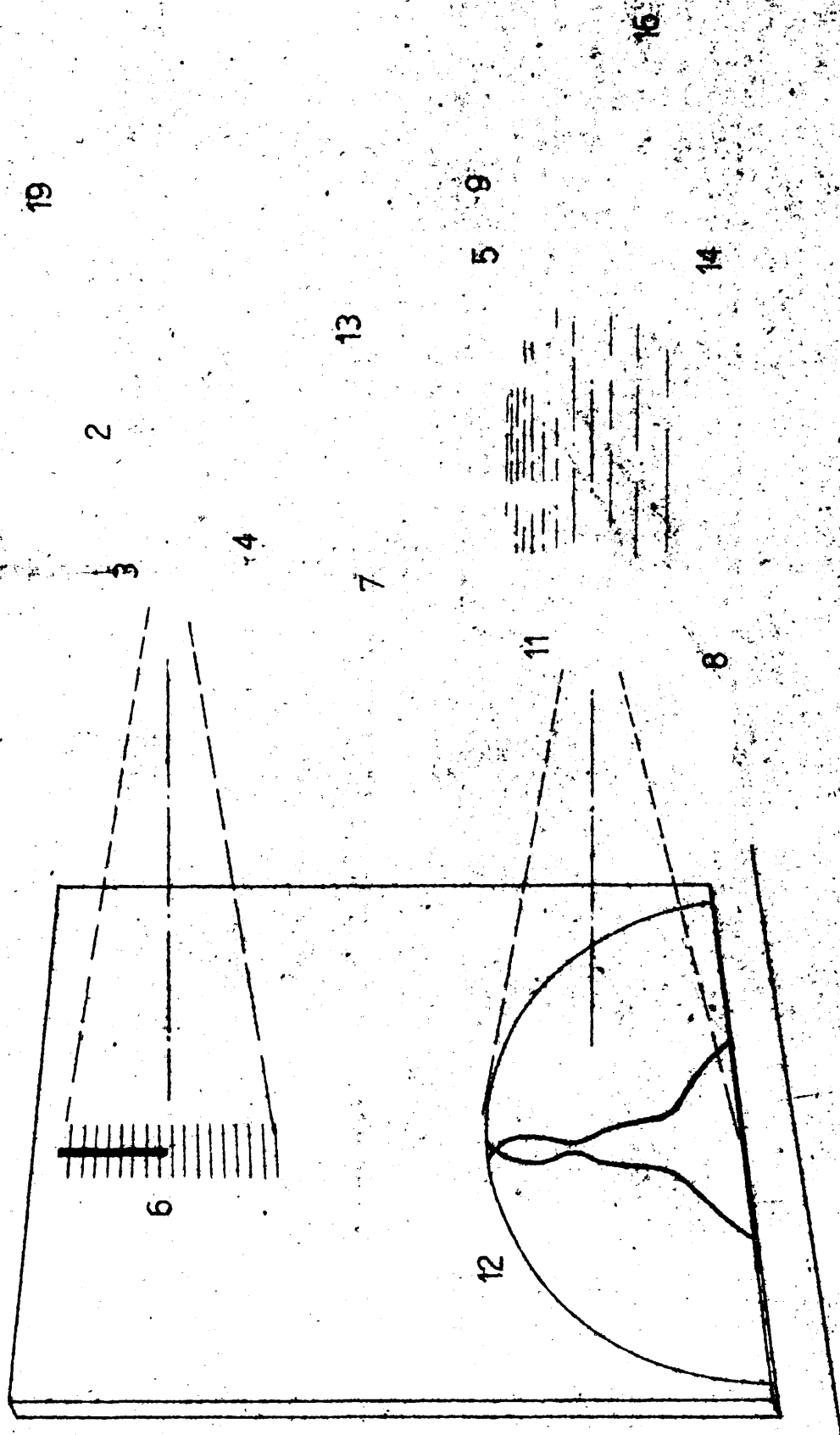


Fig. 4.3

lizadas como comprobación del método.

#### 4.3.1.2. Sistema óptico de observación del flotador

El tubo que contiene muestra y flotador, 7, se sumerge en el agua contenida en un depósito, 8, que sirve como medio para efectuar la calefacción y el enfriamiento de la muestra. Una lámpara de 100 watts., 9, con un sistema de refrigeración, 10, para impedir que el calor desprendido caliente el agua del depósito, ilumina al flotador y su imagen mediante un objetivo fotográfico (1:3,5), 11, se proyecta en la pantalla, 12. En ella se puede apreciar la imagen de la base del flotador y la obtenida por reflexión sobre el fondo del tubo que contiene la muestra. En la figura 3, se da una fotograffa de ambas imágenes. La utilización de un diafragma permite conseguir un mejor contraste de ambas sobre un fondo claro, con lo que se distingue la separación del flotador del fondo con más nitidez.

#### 4.3.1.3. Conjunto de calefacción y enfriamiento de muestras.

El depósito, 8, que contiene agua está provisto de un agitador 13, con un motor de potencia superior a la necesaria y un sistema de calefacción, 14, y otro de enfriamiento, 15. El primero está formado por una resistencia sumergida en el agua que se calienta conectándola a la red (110 volts.). Un reostato, 15, permite regular su potencia. El segundo está formado por un serpentín de vidrio en el que se hace circular agua con un caudal constante. Para

conseguirlo se dispone de dos tes 17 y 18, unidas mediante un capilar 19. A la 17 se hace llegar un caudal de agua prácticamente constantes y superior al necesario en 15. La posición relativa de las tes 17 y 18 regulada mediante una fijación sobre cola de milano con el correspondiente tornillo de desplazamiento, permite conseguir en 15 el caudal necesario para la velocidad de enfriamiento deseada, ya que se dispone de una carga constante  $h$  entre las dos salidas de ambas tes.

#### 4.3.2. Puesta a punto

Antes de iniciar las medidas sobre muestras desconocidas se realizaron unas 100 determinaciones con agua natural con el objeto de comprobar velocidad de ensuciamiento del flotador así como velocidades de enfriamiento conveniente.

La temperatura de despegue del flotador en agua natural no permanece constante y tanto puede crecer como decrecer después de una limpieza con mezcla crómica. La oscilación de esta temperatura es continua, y siempre que el número de medidas realizadas en muestras diferentes, sea baja (4 ó 6) es inferior a  $0,01^{\circ}\text{C}$ . En la figura 5, se dan las lecturas de temperatura obtenidas en la muestra número 7, de la serie que se da en el apartado 4 del presente trabajo. En ella puede apreciarse la variación que ha experimentado el flotador durante la determinación.



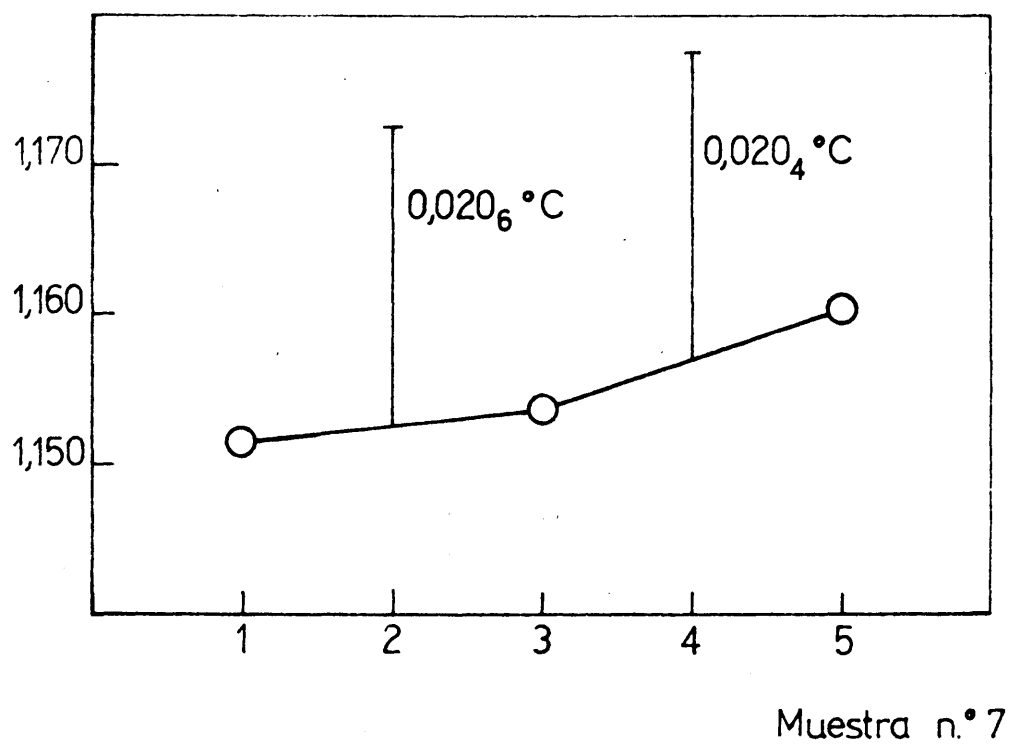


Fig. 4.4

Las velocidades de enfriamiento utilizadas se variaron entre 10 y 60 segundos/ $0,01^{\circ}\text{C}$  y se encontró que para el sistema de agitación empleado y para el tamaño de cuba, la velocidad mejor era la de 20 - 30 seg/ $0,01^{\circ}\text{C}$ .

La dispersión de las medidas de temperatura realizadas en series de 200 determinaciones con dos termómetros Beckmann, uno de  $0,01^{\circ}\text{C}$  y otro de  $0,001^{\circ}\text{C}$ . es pequeña y entre el 70 y 80 % de las medidas tienen un error inferior a  $0,001^{\circ}\text{C}$ . referido al valor medio.

La agitación del baño ha de mantenerse constante para conseguir siempre el mismo gradiente de temperatura entre flotador y termómetro. Por este motivo el motor del agitador ha de ir ampliamente sobrado de potencia y no ha de cambiarse la posición de ambos en la cuba durante una serie de medidas correspondientes a una muestra.

La temperatura de calefacción de la muestra se sube a  $0,02$  ó  $0,03^{\circ}\text{C}$  por encima de la de despegue y en cada serie correspondiente a una muestra se mantiene constante como la velocidad de enfriamiento.

#### 4.3.3. Análisis de muestras conocidas.

Se prepararon 10 muestras, a partir de agua natural a la que se asignó la concentración 150 ppm. y agua a  $1226 \pm 25$  ppm.

analizada según el método normal del flotador. El error de pesada es inferior al que ocasiona este último y por lo tanto todas las muestras presentarán un error sistemático debido a él, ya que por utilizar como referencia en las medidas la misma agua natural utilizada al prepararlas el error introducido al asignar su concentración se compensa.

Su análisis se realizó intercalando dos muestras iguales entre tres de agua natural. Cuando las temperaturas de despegue en agua natural y muestras se mantenían sensiblemente sobre la misma variación relativa, se daba como bueno el resultado obtenido. En caso contrario se repetía la muestra.

En la tabla I se dan los resultados obtenidos con un flotador de 26,1 °C. En ella puede comprobarse que los valores medios presentan errores inferiores a 2 ppm. y las determinaciones aisladas un error máximo de 6 ppm.

TABLA I

## RESULTADO DE ANALISIS DE MUESTRAS CONOCIDAS

Concentración en ppm. D<sub>2</sub>O

Muestra	Puesto	Encontrado	Error	Valor medio	Error
1	163	161	- 2	163	0
		165	+ 2		
		160	- 3		
		165	+ 2		
2	167	163	- 4	166	- 1
		168	+ 1		
3	172	170	- 2	173	+ 1
		175	+ 3		
4	150	150	0	151	+ 1
		151	+ 1		
5	186	186	0	186	0
		186	0		
6	167	168	+ 1	169	+ 2
		170	+ 3		
7	201	201	0	201	0
		201	0		
8	182	178	- 4	181	- 1
		183	+ 1		
9	177	176	- 1	179	+ 2
		183	+ 6		
		178	+ 1		
		182	+ 5		
		176	- 1		
10	158	160	+ 2	159	+ 1
		160	+ 2		
		158	0		

#### 4.4. Experiencias a 10 °C

Además de los buenos resultados conseguidos mediante el flotador con dos imágenes, trabajando a 25 °C, se han realizado experiencias a 10 °C. con objeto de mejorar aún más la sensibilidad obtenida.

Con este objeto se han preparado tres flotadores, el primero con una temperatura de despegue  $T_0 = 10,57$  °C con el que se han realizado más de cien determinaciones. Después se han preparado dos flotadores más de  $t_0 = 11,2$  y  $t_0 = 11,3$  respectivamente con los que se ha trabajado simultáneamente en las determinaciones posteriores.

##### 4.4.1. Descripción del aparato

Dado que el anterior no reunía las condiciones adecuadas para trabajar a esta temperatura, ha sido preciso construir un nuevo aparato en el que se han introducido una serie de modificaciones encaminadas al control y corrección de las distintas variables.

Estas variables son :

- A) Calefacción de la columna termométrica por la iluminación.
- B) Regulación de la calefacción del baño.

- C) Regulación de la velocidad de refrigeración.
- D) Iluminación adecuada del flotador.
- E) Regulación del enfoque del flotador.
- F) Instalación frigorífica.
- G) Inmovilidad absoluta del aparato.
- H) Empañamiento de las ventanas de iluminación.

En el apéndice se dan los planos del aparato diseñado en los subconjuntos de montaje, en los que pueden apreciarse las características de sus diferentes partes. Con respecto al primer aparato montado se han modificado las partes siguientes:

A) Para evitar la calefacción del termómetro, la lámpara de iluminación se ha rodeado completamente por una camisa de agua, incluso la lente que concentra el haz luminoso (ver subconjunto 11.204-04).

B) El baño se ha ampliado a 10 litros y consta de una doble caja de plástico con tapa, transparente, con relleno de vermiculita entre ambos y con los orificios necesarios para la instalación de una calefacción eléctrica débil y otras más fuerte (0,01 °C cada 5 segundos), un serpentín de vidrio para la refrigeración y las ventanas necesarias para el paso del haz de iluminación del flotador (subconjunto 11.204-07).

El motor del agitador tiene una potencia superior a la necesaria para tener una velocidad de agitación constante. La poten-

cia es de unos 300 w con un reductor de velocidad capaz de dar tres diferentes.

En el baño se alojan un termómetro Beckmann, el agitador y el flotador, y un relé de mercurio que regula el enfriamiento inicial y mantiene aproximadamente la temperatura del baño en el entorno de trabajo para muestras de concentración parecidas.

C) Al dispositivo de caudal constante señalado anteriormente 4. 3. 1. 3. se ha acoplado a una sola de milano con tornillo de desplazamiento de 1 mm. de paso.

Este recibe salmuera a  $-5$  ó  $-10^{\circ}\text{C}$  del tanque frigorífico mediante una bomba Belenguer que da un caudal de unos 50 l/h, con una carga de 2 m. El líquido que rebosa así como el que ha pasado por el serpentín de refrigeración vuelven al tanque frigorífico.

Posteriormente se ha cambiado la bomba por otra de más potencia, análoga a las empleadas en los tornos para el bombeo de la taladrina. El caudal ahora es de unos 2 l/min. con una carga de 2 m.

La velocidad de refrigeración del baño se mide con un cronómetro antes de efectuar cada lectura manteniéndose constante para cada temperatura de trabajo.

Operando de esta forma la máxima variación de la velocidad de refrigeración es de 1 segundo.

D) La lámpara de proyección empleada en 4.3.1.2. para la iluminación del flotador se ha sustituido por un proyector con un sistema óptico ocular antes del baño y un objetivo 1:1,5 después del flotador, mediante el cual se ha mejorado considerablemente la imagen .

E) Con objeto de perfeccionar la imagen del flotador y facilitar su enfoque, se ha dotado al soporte que lo contiene de movimientos en sentido vertical y horizontal, mediante cremalleras adecuadas (ver subconjunto 11.204-06).

F) Para poder enfriar el baño de agua a temperaturas de 10 °C e inferiores se ha montado una instalación frigorífica capaz de dar salmuera a -15 -20 °C.

G) En el aparato utilizado anteriormente, se observó que cualquier movimiento (agitador, interruptores, eléctricos, etc.) alteraban sensiblemente la posición del flotador. Para evitar esto, el motor del agitador se ha colocado en una mesa independiente del resto del aparato y todos los mandos eléctricos se han centralizado en una panel al alcance del observador de la imagen del termómetro.

H) Cuando se trabaja a temperaturas de 10 °C e inferiores, al sobrepasar la temperatura de rocío del ambiente, se producían condensaciones de la humedad sobre las ventanas de iluminación anterior y posterior que impedían la observación del flotador.



Para evitarlo se colocó una doble ventana con gel de sílice en la zona estanca. Además en el soporte del objetivo se ha colocado una arandela de goma que lo mantiene pegado a la doble ventana, de esta forma se ha conseguido evitar el empañamiento incluso a temperaturas muy inferiores.

#### 4.4.2. Cálculo de la curva % D<sub>2</sub>O - t

En él se incluyen muestras de concentración superior a la del agua natural ( $\Delta t > 0$ ) y muestras inferiores al agua natural ( $\Delta t < 0$ ).

##### 4.4.2.1. $\Delta t > 0$

La expresión que da la composición de un agua en función de su densidad es

$$x = \frac{a \cdot \Delta s}{1 - b \Delta s} \quad (I)$$

en la que a, b y  $\Delta s$  son funciones de las densidades y pesos moleculares de los componentes del agua problema (1).

Desarrollando esta expresión, Cerrai, Marchetti y Silvestri (2) llegan a esta otra

$$\frac{d_0}{cd_1} = 1$$

$$x = \frac{1}{\left(\frac{M_2}{M_1} - 1\right) - \left(\frac{M_2}{M_1} \frac{d_1}{d_2} - 1\right) \frac{d_0}{cd_1}} -$$

$$- \beta \frac{3 (t - t_0) \frac{d_0}{cd_1}}{\frac{M_2}{M_1} \left( 1 - \frac{d_1}{d_2} \right)} \quad (II)$$

en la que:

$d_0$  es la densidad del agua natural a la temperatura  $t_0$

$d_1^1$  " " " " " " " " " "  $t$

$d_1$  " " " "  $H_2O$  pura " " " "  $t$

$d_2$  " " " "  $D_2O$  " " " "  $t$

$$c = \frac{d_1}{d_1^1} = 0,999984 \quad \frac{1}{-c} = 1,0000160$$

$$M_2 = 20,0338 \quad M_1 = 18,0206 \quad \frac{M_2}{M_1} = 1,11172$$

$$= 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ (vidrio Pyrex)}$$

En (2) se han calculado las curvas  $\% - \Delta t$  para  $t_0 = 25,29$  y  $33^\circ C$ .

De la expresión (II) se llega fácilmente a la siguiente:

$$x = \frac{\frac{d_0}{cd_1} - 1}{\frac{M_2}{M_1} \left( 1 - \frac{d_0}{d_2} \right) + \frac{d_0}{cd_1} - 1} -$$

$$- 3 \beta \frac{(t - t_0) \frac{d_0}{cd_1}}{\frac{M_2}{M_1} - (1 - \frac{cd_1}{d_2})}$$

A partir de esta ecuación se ha calculado la curva % -  $\Delta t$  para  $t_0 = 10^\circ\text{C}$ . Los datos de  $d_2$  se han tomado de (4) y los  $d_1'$  de (5).

Los resultados se dan en la tabla y con ellos se ha trazado la curva correspondiente, fig. 4.5

#### 4.4.2.2. Corrección para diferentes $t_0$ .

Para  $t_0$  diferentes de  $10^\circ\text{C}$ ., Silvestri y colaboradores dan la siguiente ecuación de corrección que será la utilizada en las determinaciones de las distintas muestras.

$$x_{t_0'} = x_{t_0} + 0,0078 \cdot \Delta t \cdot \Delta \frac{t}{t_0} + 0,00915 \cdot \Delta t.$$

siendo  $\frac{t}{t_0} = t_0' - 10$  e  $\Delta t$  el correspondiente a cada muestra.

Para  $\Delta t < 0,5^\circ\text{C}$  la curva se hace recta de pendiente 0,9 ppm/0,001  $^\circ\text{C}$ , lo cual es una medida de la sensibilidad del método.

$t_o = 11,25$  °C

(3)

t	$t_o$	$d_o$	$d_i$	$d_2$	$\frac{d_o}{d_1}$	$\frac{d_o}{d_1}$
11,05	11,25	0,9996069	0,99962765	1,1060495	0,9999792	0,999995199
11,15	11,25	0,9996069	0,9996173	1,1060485	0,9999895	0,9999950
11,35	11,25	0,9996069	0,9995954	1,1060465	1,00001050	1,0000265
11,45	11,25	0,9996069	0,9995861	1,1060455	1,00002080	1,0000368
11,55	11,25	0,9996069	0,99957525	1,1060445	1,00003166	1,00004755

(1) (2) (6)

t	$\frac{d_o}{d_1} - 1$	$\frac{d_o}{d_2}$	$1 - \frac{d_o}{d_2}$	$\frac{11,2}{11,1} (1 - \frac{d_o}{d_2})$	$(1) + (2)$	$\frac{(1)}{(1) + (2)}$
11,050,00000480	0,90376320	0,0962368	0,1069084	0,1069084	0,1069084	0,000049
11,150,00000550	0,90376408	0,0962359	0,1069074	0,1069074	0,1069089	0,000014
11,350,0000265	0,90376571	0,0962343	0,1069056	0,1069056	0,1070121	0,0000476
11,450,0000368	0,90376653	0,0962335	0,1069047	0,1069047	0,1070215	0,00003439
11,550,00004766	0,90376735	0,0962327	0,1069038	0,1069038	0,1070315	0,00004453

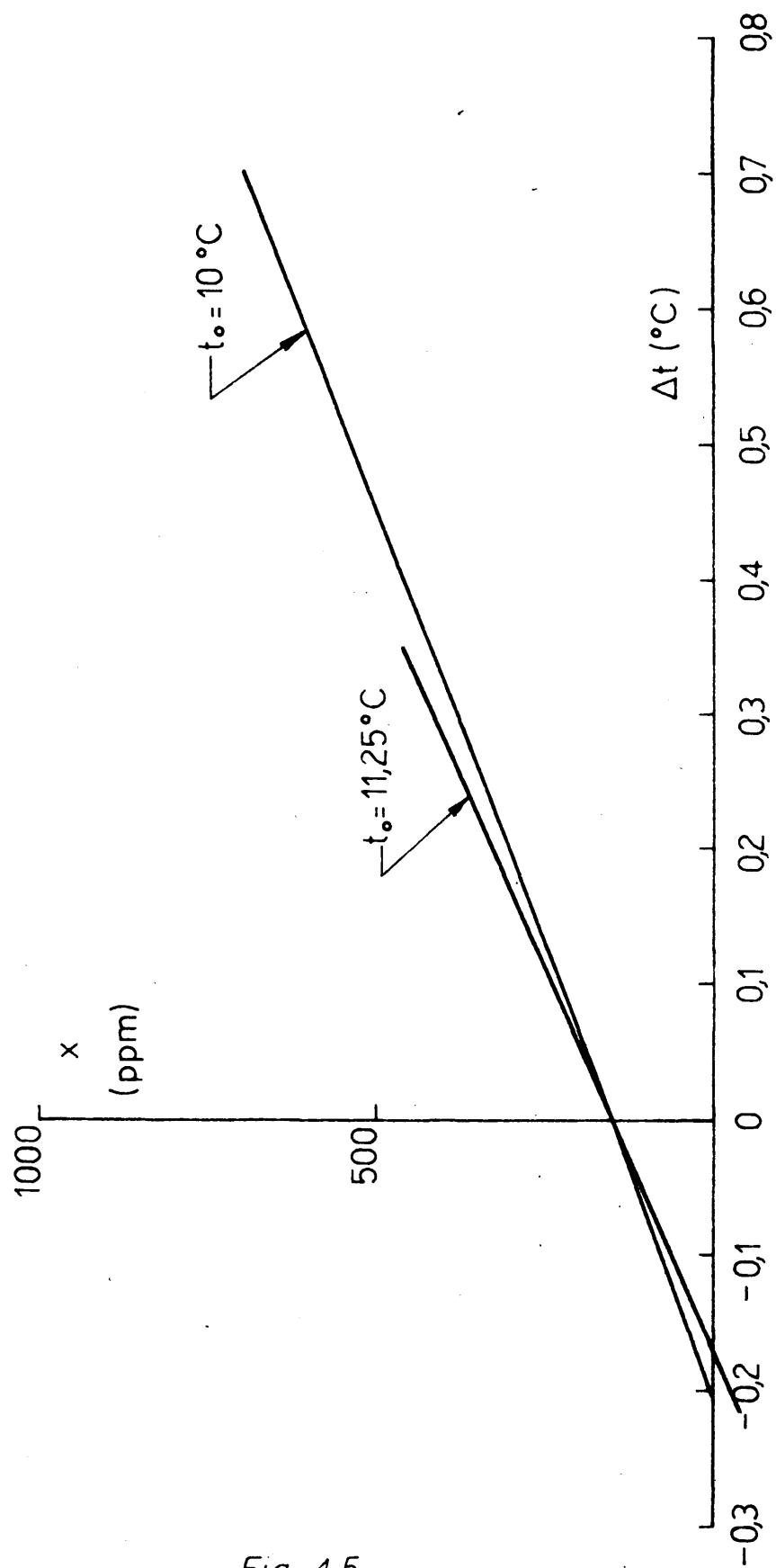


Fig. 4.5

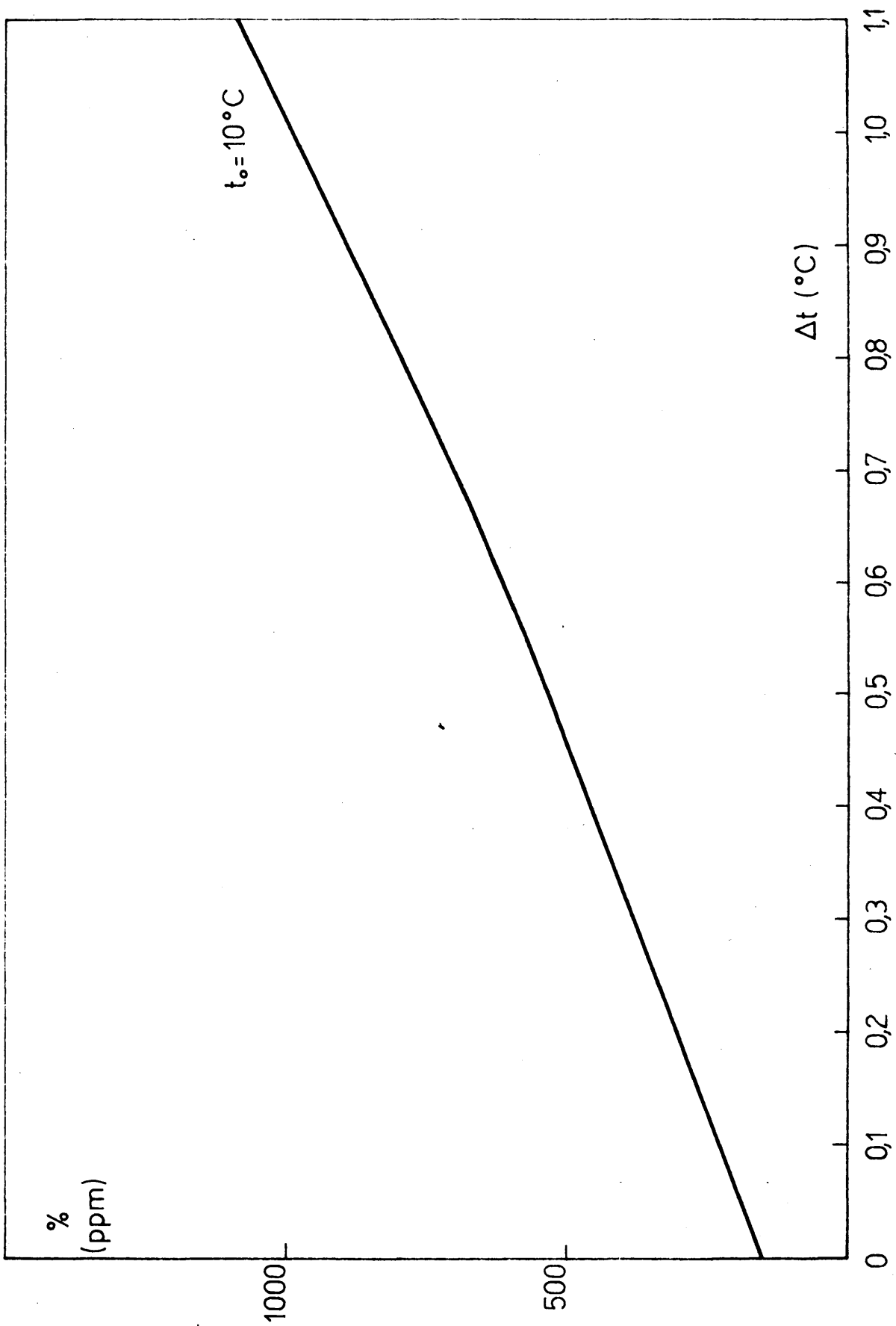


Fig. 4.6

$$t_o = 11'25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

(4)			(5)					(7)	
$t - t_o$	$3\beta(t - t_o)10^6$	$3\beta(t - t_o)(3)$	$\frac{d_1'}{d_2}$	$\frac{ed_1'}{d_2}$	$1 - \frac{ed_1'}{d_2}$	$(1 - \frac{ed_1'}{d_2}) \frac{M_2}{M_1}$	$\frac{(4)}{(5)}$	(6) -	
- 0'2	- 1'98	- 1'979990	0'903782	0'9037675	0'096233	0'106984	0'0000185	- 0'0000	
- 0'1	- 0'99	- 0'990005	0'903773	0'9037585	0'096242	0'106994	0'0000093	0'0000	
0'1	0'99	0'990026	0'903756	0'9037415	0'096259	0'107013	0'0000093	0'0000	
0'2	1'98	1'980073	0'903748	0'9037335	0'096267	0'107022	0'0000185	0'0000	
0'3	2'97	2'970143	0'903739	0'9037245	0'096276	0'107032	0'0000278	0'0000	

#### 4.4.2.3. $\Delta t < 0$ .

Para poder interpretar correctamente los resultados de los análisis de la instalación de producción de óxido de protio puro, en cada una de sus etapas, se ha calculado la curva % -  $\Delta t$  para  $\Delta t$  negativos, correspondientes a muestras cuyo contenido en deuterio es inferior al agua natural.

Se han realizado los cálculos para los distintos  $t_0$  que se indican en la Tabla.

$t_0$	$\Delta t$	$\bar{x}$ (ppm)
10	- 0,1	+ 77,6
10	- 0,2	+ 5,4
10,5	- 0,1	+ 70,0
10,5	- 0,2	- 7,7
11,25	- 0,1	- 26,4
11,25	- 0,2	+ 60,7

Los valores de  $x < 0$ , que no tienen significado físico, nos dan la intersección de la curva con el eje de abcisas, que es el punto realmente interesante pues nos da el incremento correspondiente a las muestras de agua pobre o de nulo contenido de deuterio.



150  
140  
130  
120  
110  
100  
90  
80  
70  
60  
50  
40  
30  
20  
10  
0

x  
(ppm)

$\Delta t (^{\circ}\text{C})$

-0,1

$t_o = 10^{\circ}\text{C}$

-0,2  
 $t_o = 10,5^{\circ}\text{C}$   $t_o = 11,25^{\circ}\text{C}$

Fig. 4.7

Estos datos, con la intersección citada figuran en la gráfica. 4.7

#### 4.4.3. Puesta a punto

Con el fin de evitar el ensuciamiento del flotador en lo posible, es decir disminuir la velocidad de ensuciamiento, se hicieron una serie de medidas estando la muestra a un vacío inferior a 5 mm Hg (1) pero se obtenía una gran dispersión en los análisis. Esto mismo se observó manteniendo la muestra a presión atmosférica pero con el depósito que la contiene cerrado.

Por tanto se mantiene el depósito abierto, pero suficientemente protegido con un filtro de algodón para que la entrada de aire no produzca un ensuciamiento del flotador. De esta manera se ha conseguido lavar el aparato de destilación cada 12 - 14 destilaciones, en vez de cada 4-5 como había que hacerlo en 4.3.2.

Se ha estudiado experimentalmente el efecto del tiempo transcurrido desde la destilación, sobre la muestra a analizar y se ha llegado a la conclusión de que el tiempo más adecuado para su lectura es unos 5 ó 10 minutos después de destilación. Antes de éste no se obtiene constancia en la lectura, por no haberse alcanzado el equilibrio térmico y después de estos 5 ó 10 minutos no se vuelve a tener constancia unos 80 - 90 h. debido probablemente a la disolución del aire en la muestra. Esta variación es muy lenta y por lo tanto no influye en las medidas.

Todas estas determinaciones nos han servido al mismo tiempo para coordinar todas las partes del aparato, hasta su total y definitivo ajuste.

#### 4.4.4. Análisis de muestras

Antes de iniciar las medidas de muestras desconocidas, con el flotador de  $t_0 = 10,57\text{ }^{\circ}\text{C}$  se han hecho unas 100 determinaciones con agua natural y se ha encontrado por una parte que la dispersión de las medidas está dentro de un intervalo de  $0,002\text{ }^{\circ}\text{C}$ . para una misma determinación, lo que representa  $1,5 - 1,6\text{ ppm}$ . Por otra parte la velocidad de ensuciamiento del flotador, se ha conseguido disminuir en muchos casos a  $0,005\text{ }^{\circ}\text{C}$  de variación entre dos aguas naturales consecutivas, lo que representa a ppm. (ver 4.6.).

Después de estas determinaciones con agua natural se han hecho unos cien problemas, con concentraciones que variaban de 150 a 0 ppm. según los casos. La muestra problema se intercala entre dos aguas naturales y el  $\Delta t$  medio es el que se utiliza para calcular su concentración en HDO. Los errores obtenidos son inferiores a 1 ppm. (ver 4.6.).

En las figuras aparecen el análisis del producto quemado de la 3<sup>a</sup> fase de la instalación de obtención de óxido de protio puro, realizado con un flotador de  $t_0 = 10,57\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.5. Experiencias a 6 °C

A continuación se han preparado dos flotadores con temperaturas de despegue de 6,1 y 6,3 °C. respectivamente. Esta operación requiere muchísima paciencia y sumo cuidado debido a la pequeña variación de la densidad del agua con la temperatura, en esta zona de trabajo, lo que exige en la preparación del flotador una mayor precisión en la relación peso - volumen.

Se ha acondicionado la instalación frigorífica para tener la salmuera a unos - 10 °C. y poder bajar la temperatura del baño del flotador a 3 - 4 °C.

Como el aparato proyectado estaba previsto para poder trabajar en este nivel de temperaturas, sin más modificaciones se han comenzado las experiencias.

##### 4.5.1. Cálculo de la curva % - $\Delta t$

De la misma forma que en 4.4.2. se ha resuelto la ecuación allí indicada. Los datos se han tomado de la misma bibliografía que la indicada en 4.4.2.

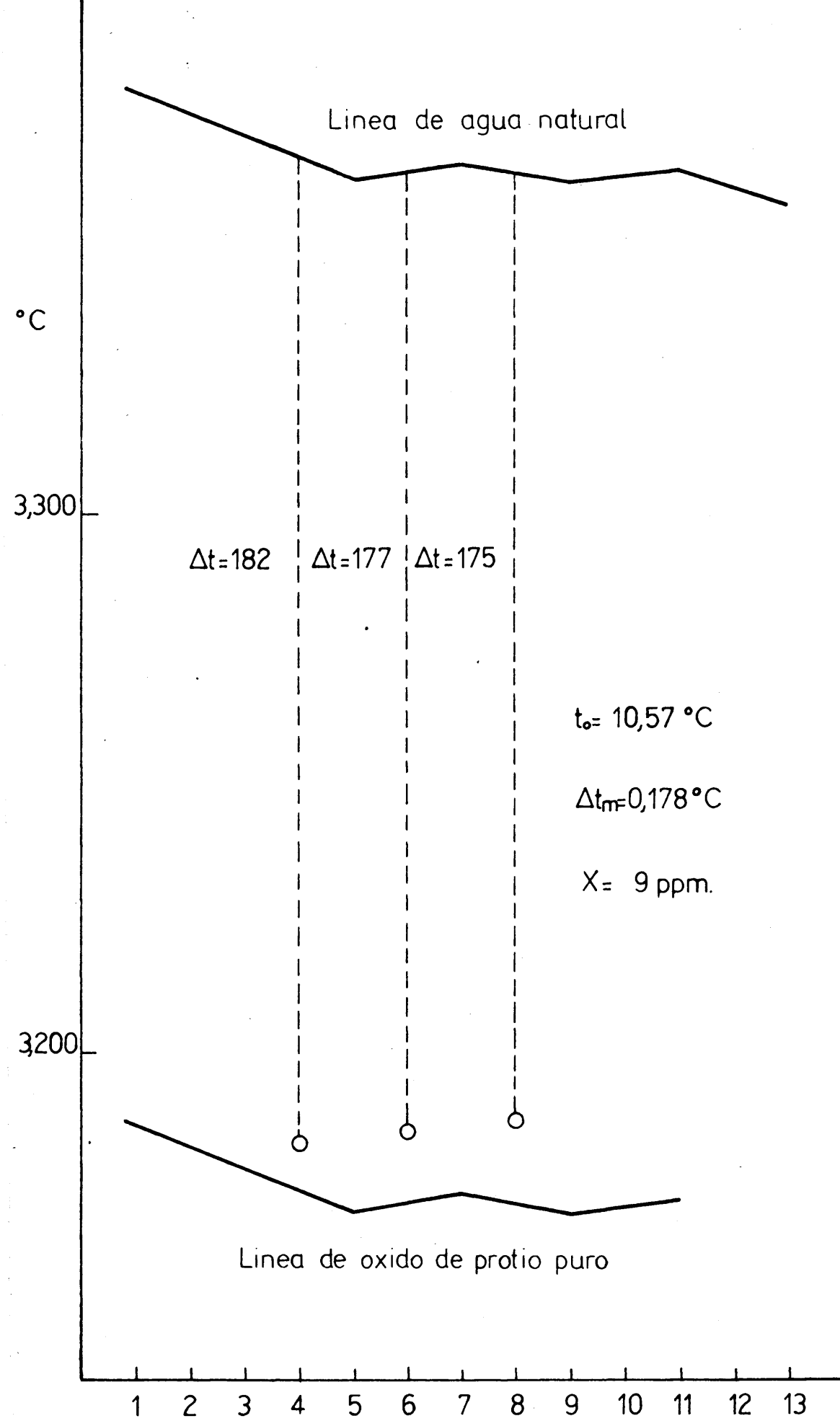


Fig. 4.8

$$t_0 = 5 \text{ sC}$$

		(4)		(5)			(7)	
$t - t_0$	$3\beta(t-t_0)10^6$	$3\beta(t-t_0)(3)$	$\frac{d_1'}{d_2}$	$\frac{cd_1'}{d_2}$	$1 - \frac{cd_1'}{d_2}$	$(1 - \frac{cd_1'}{d_2})\frac{M_2}{M_1}$	(4) : (5)	(6) -
0								
0,7	6,93	6,930215	0,904344	0,9043295	0,0956705	0,10635881	0,000065188	0,0002268
1	9,9	9,900394	0,904302	0,9042785	0,0957125	0,10640550	0,000093044	0,0002800
1,2	11,88	11,880550	0,904281	0,9042665	0,0957335	0,10642884	0,000111629	0,0003233

$t_0 = 5 \text{ sec}$ 

(3)

t	$t_0$	$d_0$	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_0}{d_1}$	$\frac{d_0}{d_2}$
5	5	'9999919	'9999919	1,105650	1	1,000016
5,7	5	'9999919	'9999769	1,105748	1,0000150	1,000031
6	5	'9999919	'9999681	1,105790	1,0000238	1,0000398
6,2	5	'9999919	'9999516	1,105808	1,0000303	1,0000473

(1)

(2)

(6)

t	$\frac{d_0}{d_1} - 1$	$\frac{d_0}{d_2}$	$\frac{d_0}{d_2}$	$\frac{d_0}{d_2}$	$\frac{d_0}{d_2}$	$\frac{(1)}{(1) + (2)}$
5	0,0000160	0,9999438	0,995562	0,1062382	0,1062542	0,00015058
5,7	0,0000310	0,9999350	0,995642	0,1063471	0,1063581	0,000291470
6	0,0000398	0,9999324	0,995676	0,1063649	0,1064047	0,000274040
6,2	0,0000463	0,9999309	0,995691	0,1063816	0,1064279	0,00035040

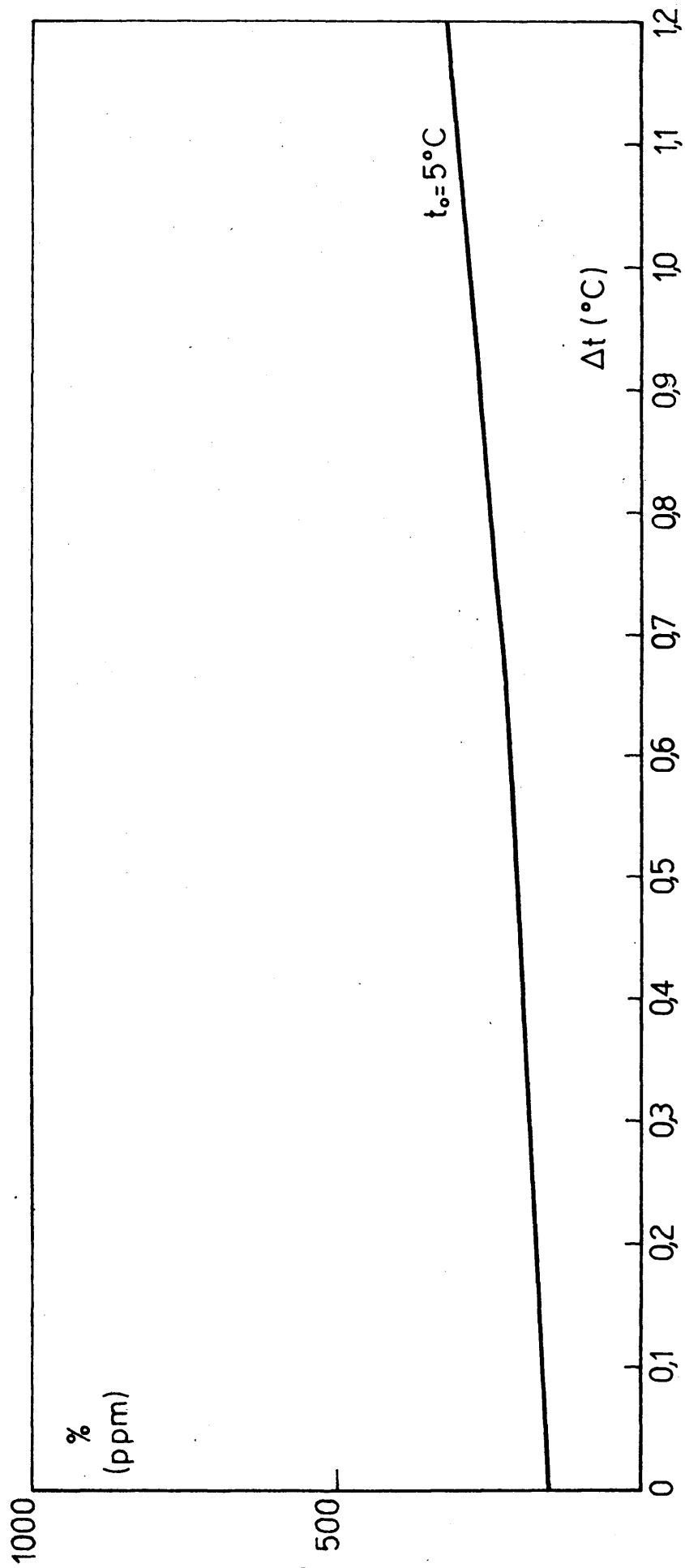


Fig. 4.9



Los cálculos obtenidos se indican en la tabla y con ellos se ha trazado la gráfica % -  $\Delta t$  para  $t_0 = 5^\circ\text{C}$ . (fig. 4.5.1.).

Como puede verse el  $\Delta t$  máximo es de  $1,2^\circ\text{C}$ . correspondiente a una concentración de 323 ppm de HDO.

Una vez calculada, se ha comprobado que la pendiente media de la curva % -  $\Delta t$  a  $50^\circ\text{C}$ , que es una medida de la sensibilidad del método, es de  $0,13 \text{ ppm}/0,001^\circ\text{C}$ .

A  $6^\circ\text{C}$  la sensibilidad es de  $0,2 \text{ ppm}/0,001^\circ\text{C}$ . (ver figuras).

#### 4.5.2. Puesta a punto.

La purificación de las muestras es análoga a la indicada en 4.2. y 4. extremando ahora el cuidado pues pequeñísimas variaciones en la densidad se traducen en grandes incrementos de  $t$ , dada la gran sensibilidad.

#### 4.5.3. Análisis de muestras conocidas

En primer lugar y con el flotador nº 1 ( $t_0 = 6,1^\circ\text{C}$ .), se ha realizado una serie de determinaciones con agua natural para determinar la velocidad de ensuciamiento del flotador.

Según el gráfico adjunto, fig. 4. 10, se ha observado que ésta es de  $30 - 40 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C}$ . por cada medida.

A continuación se ha hecho otra serie análoga con el flotador

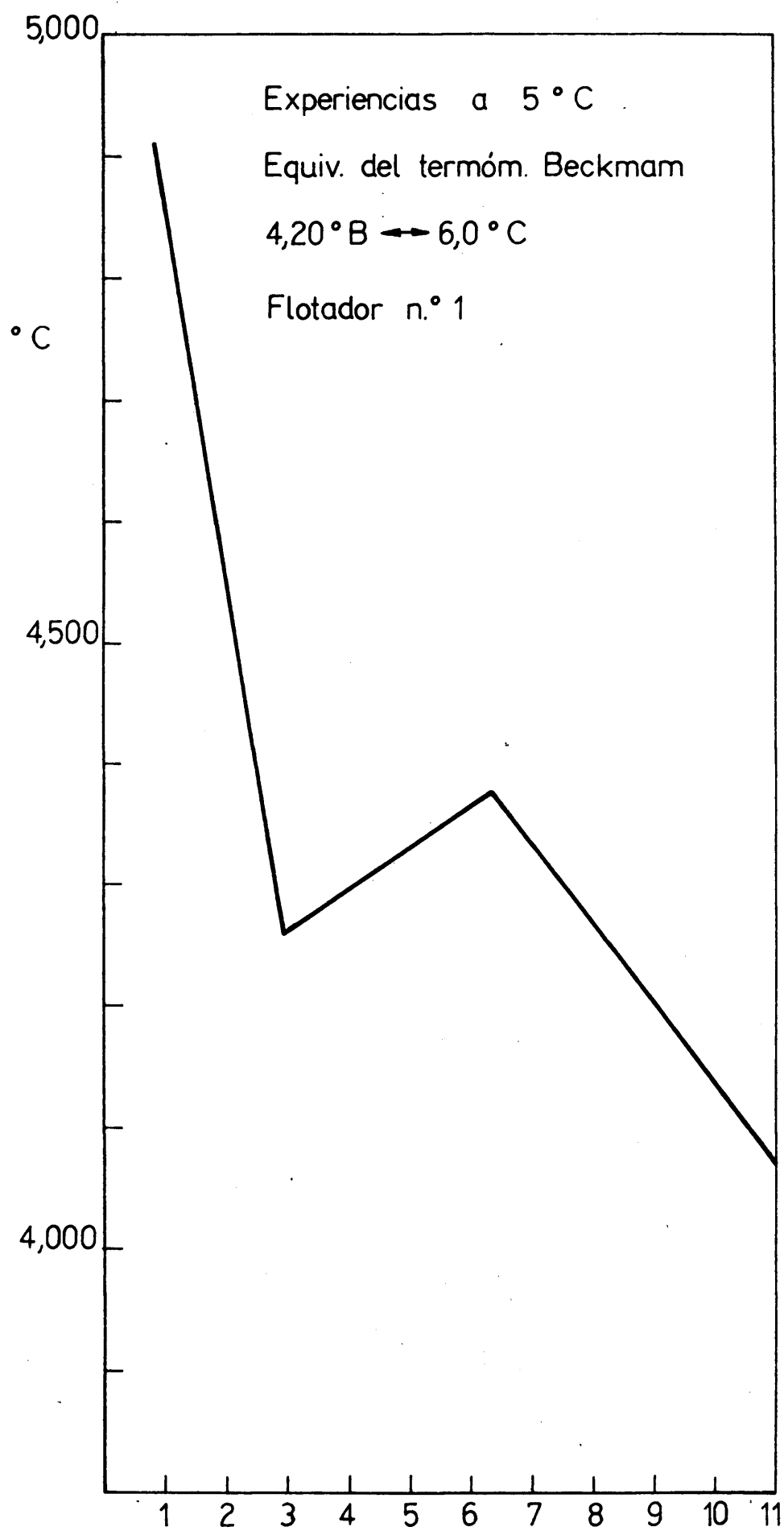
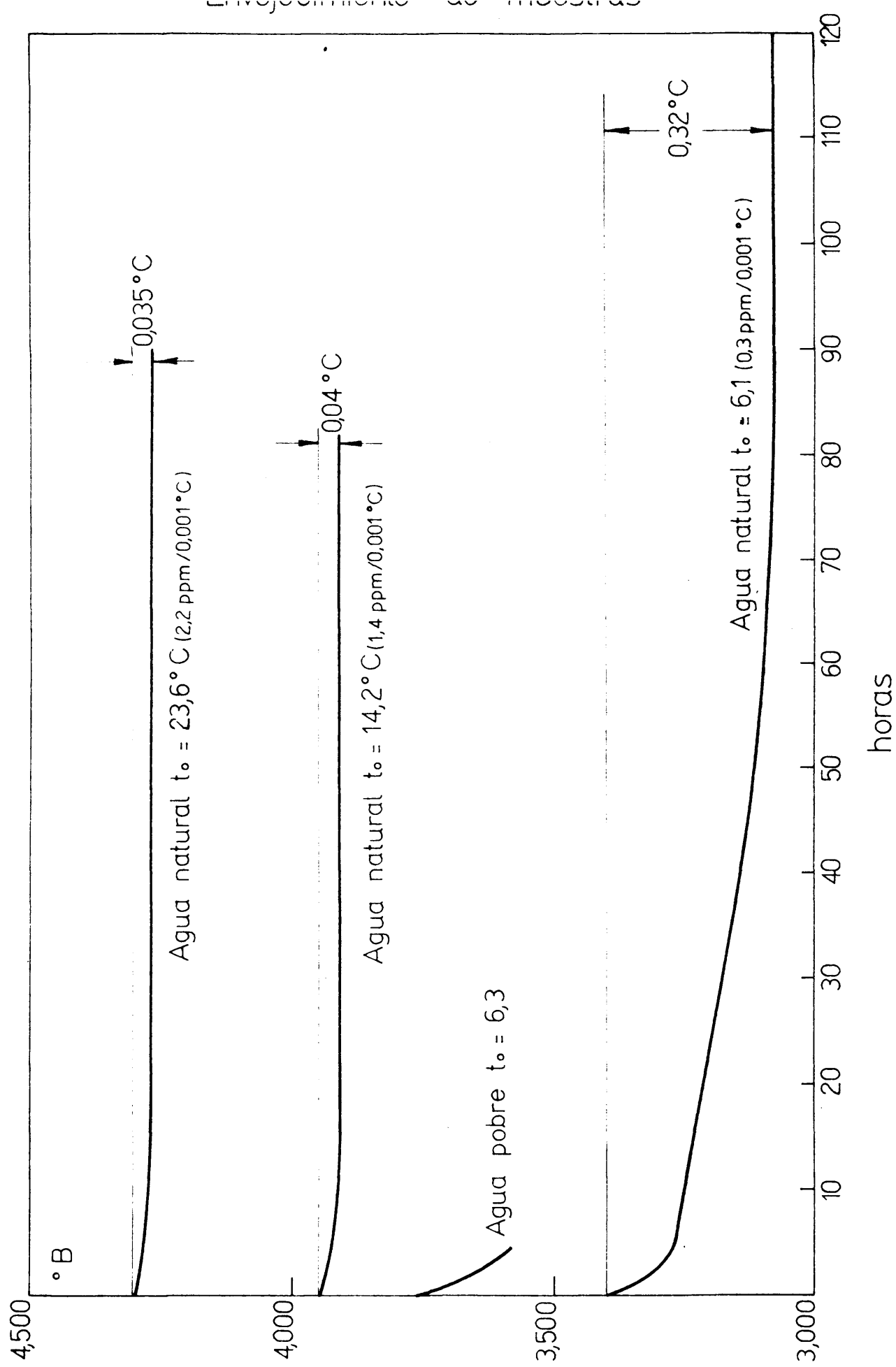


Fig. 4.10



Fi . 4.11

nº 2 ( $t_0 = 6,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), que confirma el resultado obtenido con el flotador nº 1.

También se ha determinado el efecto del tiempo en el envejecimiento de la muestra, debido a la disolución del aire y vidrio en la misma. Se ha podido observar que a esta temperatura la variación de la lectura es muy grande dentro de las cuatro primeras horas después de la destilación y posteriormente es mucho más lenta.

La elevada pendiente de la curva para tiempos próximos a cero, da idea de la poca estabilidad de la muestra en los momentos siguientes a la destilación (fig. 4.11). En la gráfica aparecen también las mismas experiencias, efectuadas con flotadores a temperaturas superiores a  $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En ellas puede observarse que se llega antes a la lectura constante y que la muestra es más estable inmediatamente después de la destilación.

Dada la gran lentitud de movimiento del flotador a esta temperatura se ha visto que lo más conveniente es trabajar con calefacciones sobre la temperatura de despegue del orden de  $0,10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y enfriar a velocidades del tipo de los  $10\text{ seg}/0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Por último se han hecho análisis de muestras desconocidas. En la fig. 4.12 aparece el análisis del producto quemado de la 2ª fase de obtención de óxido de protio, efectuado con el flotador de  $t_0 = 6,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . y en la fig. 4.13 el análisis de otra fracción de la 2ª fase realizado con el flotador de  $t_0 = 6,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

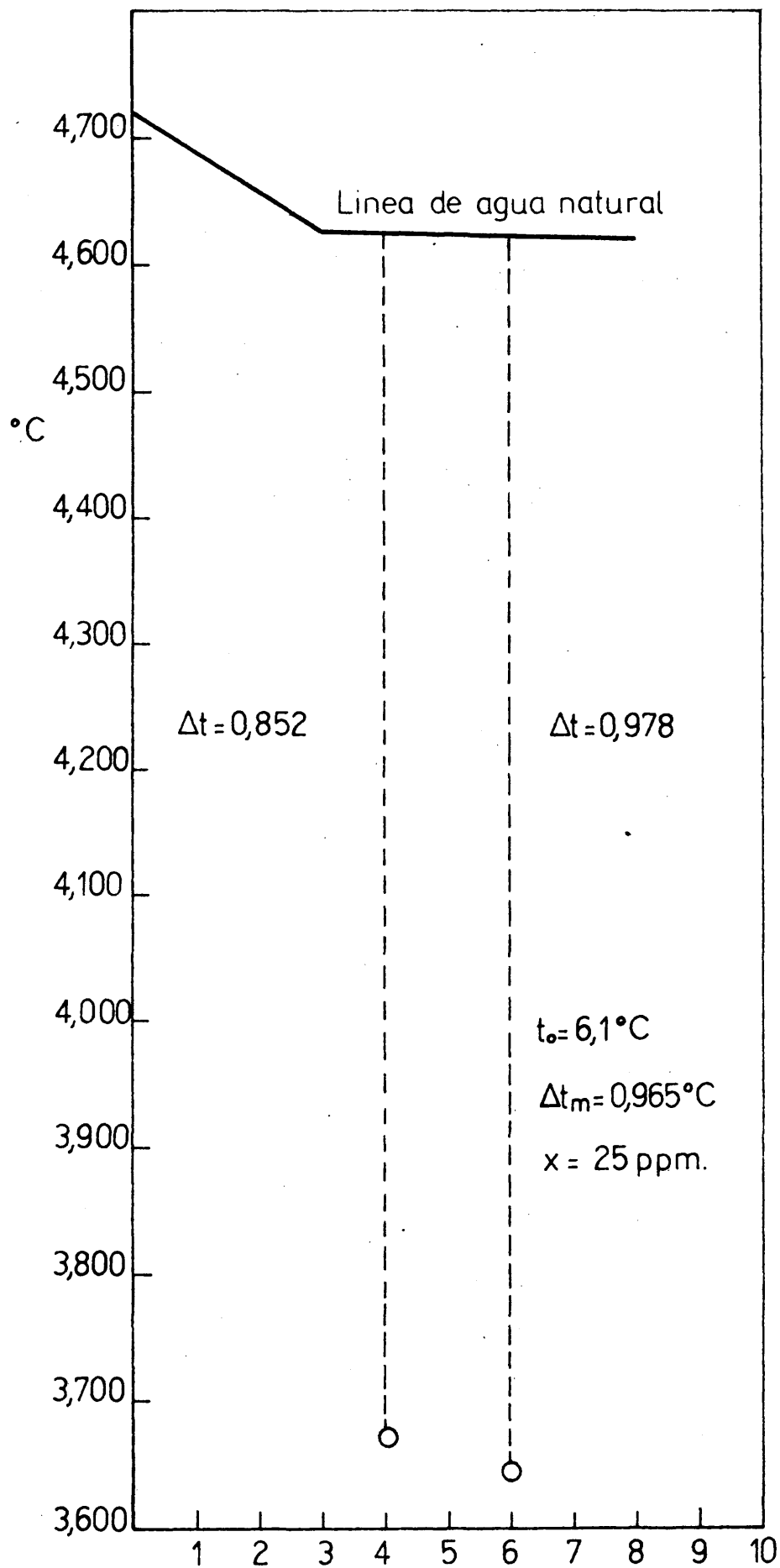


Fig. 4.12

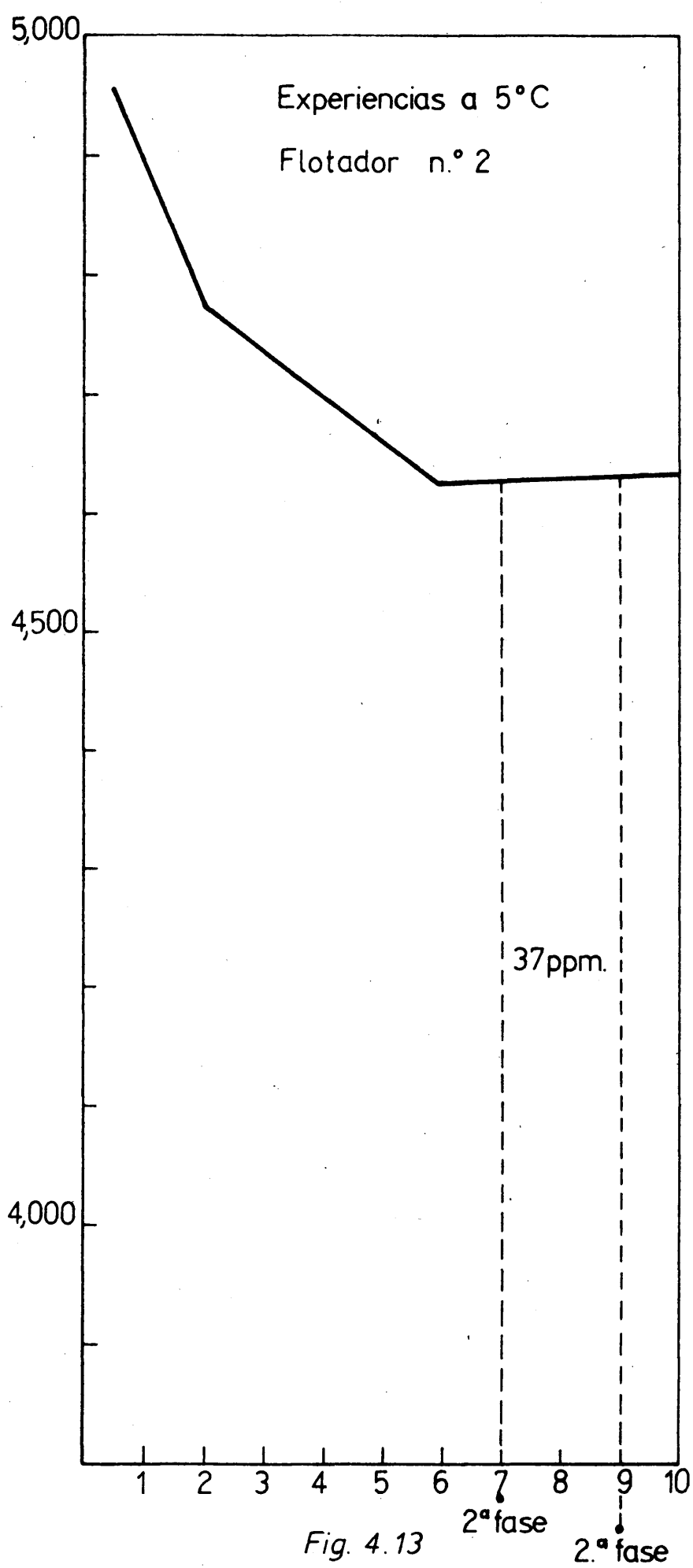


Fig. 4.13

4.6. Conclusiones deducidas de las experiencias realizadas con  
el flotador con dos imágenes a temperaturas entre 4 y 25 °C.

4.6.1. Planteamiento

Para poder sacar conclusiones del método del flotador con dos imágenes con respecto a su precisión, con el fin de elegir la temperatura de trabajo más adecuada, se han de tener en cuenta dos factores:

1º) Oscilación de las diferentes lecturas que constituyen una medida.

2º) Variación de las temperaturas de referencia del flotador obtenida con aguas naturales consecutivas.

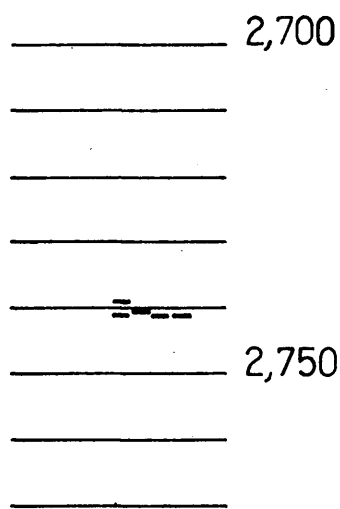
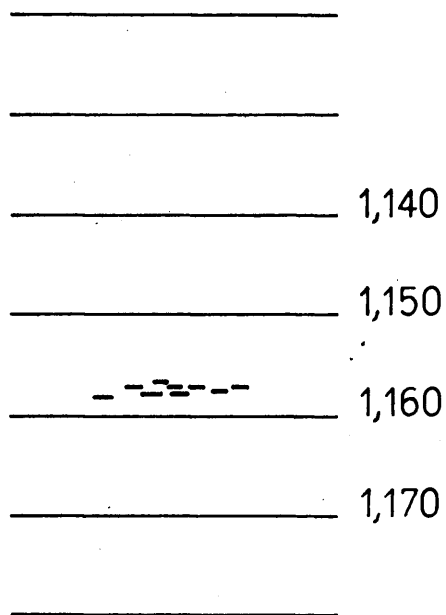
El primer factor nos da el error absoluto del método sin más que multiplicar la oscilación media en milésimas de grado centígrado por la sensibilidad en ppm/0,001 °C.

El segundo tiene una interpretación no tan simple como veremos más adelante. A mayor variación de la temperatura de referencia en el agua natural menor seguridad en la medida y viceversa. Ha de señalarse que solamente se da por bueno un análisis de dos muestras desconocidas con tres determinaciones con agua natural cuando estas se encontraban prácticamente en una recta. En el caso de realizarlo cuando se efectúan dos determinaciones de agua natural solamente, la indeterminación crece. Esta variación puede

$$t_m = 1,157_3$$

$$t_o = 26,1^\circ\text{C}$$

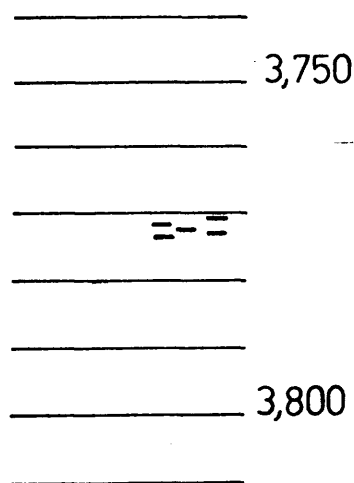
$$0 = 0,001_5^\circ\text{C} \rightarrow 3,6 \text{ ppm.}$$



$$t_m = 2,740_6$$

$$t_o = 10,5^\circ\text{C}$$

$$0 = 0,001_7^\circ\text{C} \rightarrow 2,1 \text{ ppm.}$$



$$t_m = 3,772$$

$$t_o = 6,1^\circ\text{C}$$

$$0 = 0,002_7^\circ\text{C} \rightarrow 0,8 \text{ ppm.}$$

Fig. 4.14



atribuirse al ensuciamiento progresivo del aparato.

#### 4.6.2. Oscilación de las medidas.

En la figura 4.14. aparecen las lecturas correspondientes a tres determinaciones diferentes a temperaturas de 26,1, 10,5 y 6,1 °C.

Como puede observarse las lecturas que pertenecen a una determinación no son exactamente la misma sino que oscilan entre ciertos límites.

Estas oscilaciones pueden depender de:

- 1) El incremento de calefacción sobre la temperatura de despegue.
- 2) La velocidad de refrigeración.
- 3)  $t_0$ , es decir la temperatura de despegue del flotador con agua natural.

Los dos primeros factores se han controlado de forma que el  $\Delta t$  de calefacción es en todas las muestras igual a 0,05 °C y la velocidad de refrigeración de 15-18 seg/0,01 °C, midiéndose ésta antes de efectuar la lectura, en todos los casos.

Resulta por lo tanto que las diferencias entre los límites de variación son consecuencia de los diferentes  $t_0$ , ó temperaturas de trabajo.

Se han realizado experiencias a cinco temperaturas  $t_0$  diferentes, que son los indicados en la tabla, en la que también se incluyen el número de determinaciones a partir de las que se ha deducido el valor medio.

En cada determinación se han hecho de 5 a 10 lecturas de la temperatura de despegue.

Se ha medido la máxima desviación de las lecturas y se ha calculado una media aritmética de estos valores máximos.

$t_0$	número de determinaciones	oscilación media (0,001 °C)
26,1 °C	69	$\pm 0,9$
21,8 °C	50	$\pm 0,75$
16,8 °C	50	$\pm 1$
10,5 °C	75	$\pm 1,2$
6,1 °C	20	$\pm 1,9$

A continuación y a partir de las curvas  $\% - \Delta t$  se ha calculado la sensibilidad a estas temperaturas para  $\Delta t < 0,5$  °C expresados en ppm/0,001 °C y que son las que figuran en la tabla que damos a continuación:

$t_o$	s
26,0	2,5
21,0	2,1
16,0	1,6
10,0	0,8
6,0	0,3

El producto, oscilación media ( $o_m$ )  $\times$  sensibilidad (s) nos da una medida del error absoluto medio y los obtenidos a distintas temperaturas figuran en la siguiente tabla.

$t_o$	$O_m$	S	e
26 °C	$\pm 0,9$	2,5	$\pm 2,2$
21,8	$\pm 0,75$	2,1	$\pm 1,6$
16,8	$\pm 1,0$	1,6	$\pm 1,6$
10,5	$\pm 1,2$	0,8	$\pm 1$
6,0	$\pm 1,9$	0,3	$\pm 0,6$

Representando a vs.  $t_o$  se obtiene una recta según aparece en la gráfica 4.16.

También se ha calculado el error probable de las medidas, a partir de las desviaciones absolutas medias  $d_m$  mediante la fórmula

$$e_p = \sqrt{\frac{d^2 m}{n - 1}}$$

habiéndose obtenido los valores que aparecen en la tabla y que también se han representado en la gráfica

$t_o$	$e_p(0,001\text{ }^{\circ}\text{C})$	$e_p\text{ (ppm)}$
26 $^{\circ}\text{C}$	$\pm 0,35$	$\pm 0,75$
10,5 $^{\circ}\text{C}$	$\pm 0,5$	$\pm 0,4$
6,1 $^{\circ}\text{C}$	$\pm 0,48$	$\pm 0,15$

#### 4.6.3. Variación de las temperaturas de referencia del flotador con agua natural.

Si el agua natural que se toma como patrón, es en todos los casos la misma (agua del grifo destilada sobre  $\text{Mn O}_4 \text{ K}$ ), parece a primera vista que la temperatura de despegue de un flotador dado, para estas muestras patrón debería ser constante, sin embargo, esto no sucede en ningún caso.

Cualquiera que sea la temperatura  $t_o$  de trabajo se han observado variaciones de esta  $t_o$  con el tiempo en forma creciente, y decreciente alrededor de un valor que puede considerarse constante si el tiempo de observación no pasa de unas pocas semanas.

En la fig. 4.15 aparecen los valores obtenidos para un flotador

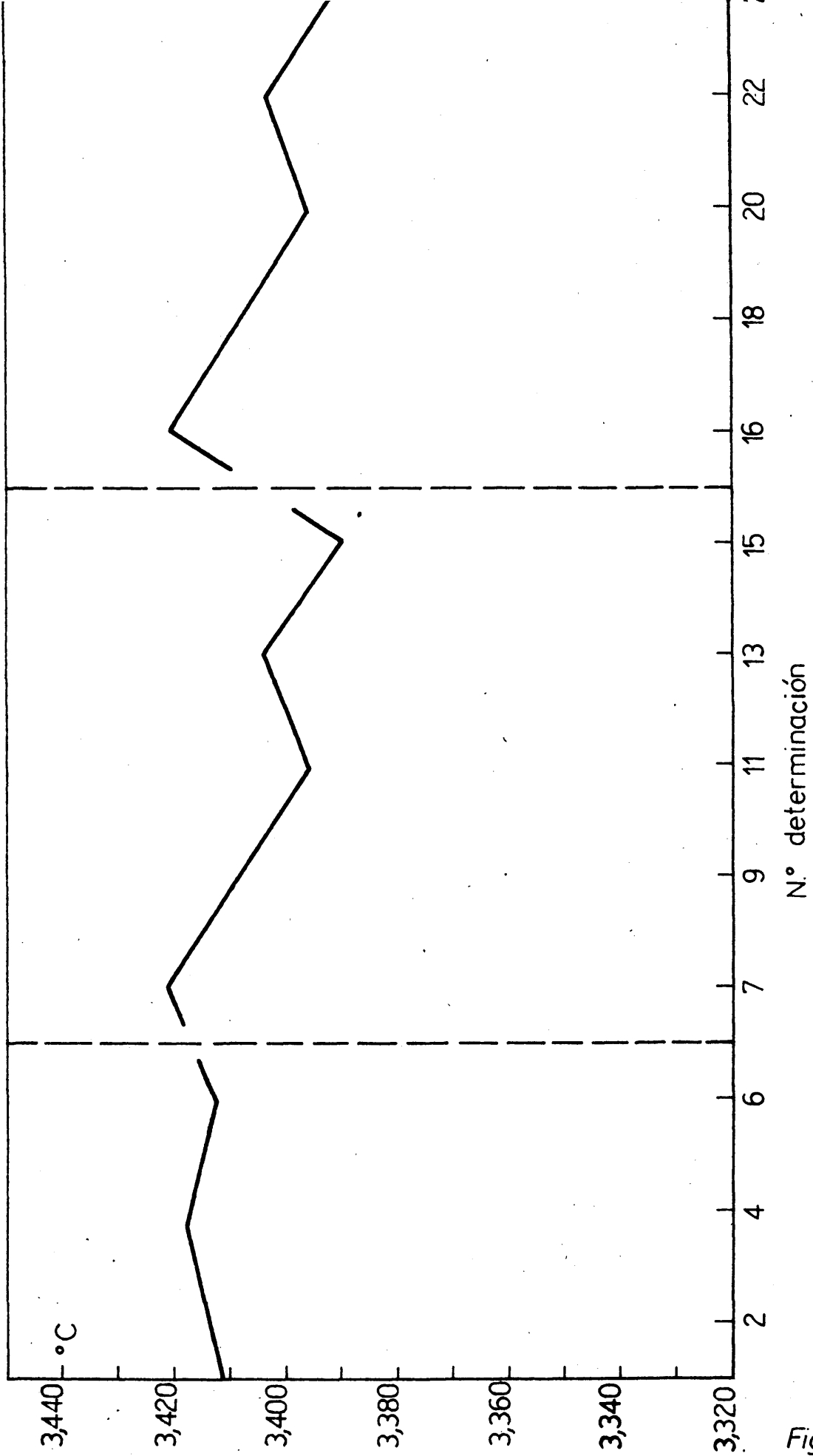


Fig. 4.15

de 10 °C, en ordenadas temperaturas y en abscisas el número de orden de las determinaciones. En todos los casos entre dos determinaciones con agua natural hay una muestra problema que no figura en la gráfica.

Tanto a esta temperatura de 10 °C, como a 25 °C y a 6 °C se han obtenido variaciones lineales, pero de distinta pendiente.

Dado que las condiciones de trabajo se han mantenido lo más iguales para las tres temperaturas de trabajo, esta diferencia en la pendiente de una a otra  $t_0$  puede ser debida a la diferente sensibilidad.

En primera aproximación, dado que todas las condiciones experimentales de purificación de las muestras y su determinación son idénticas, podemos suponer que los motivos de variación de la densidad del flotador (provocados por ensuciamientos y lavados alternativos del mismo) son siempre los mismos e independientes de la temperatura de trabajo.

Si llamamos

$\Delta t$  = Variación de la temperatura de despegue del flotador a  $t$  °C.

$S$  = Sensibilidad en ppm.

$S \cdot 10^{-7}$  = Variación de la densidad.

podremos escribir

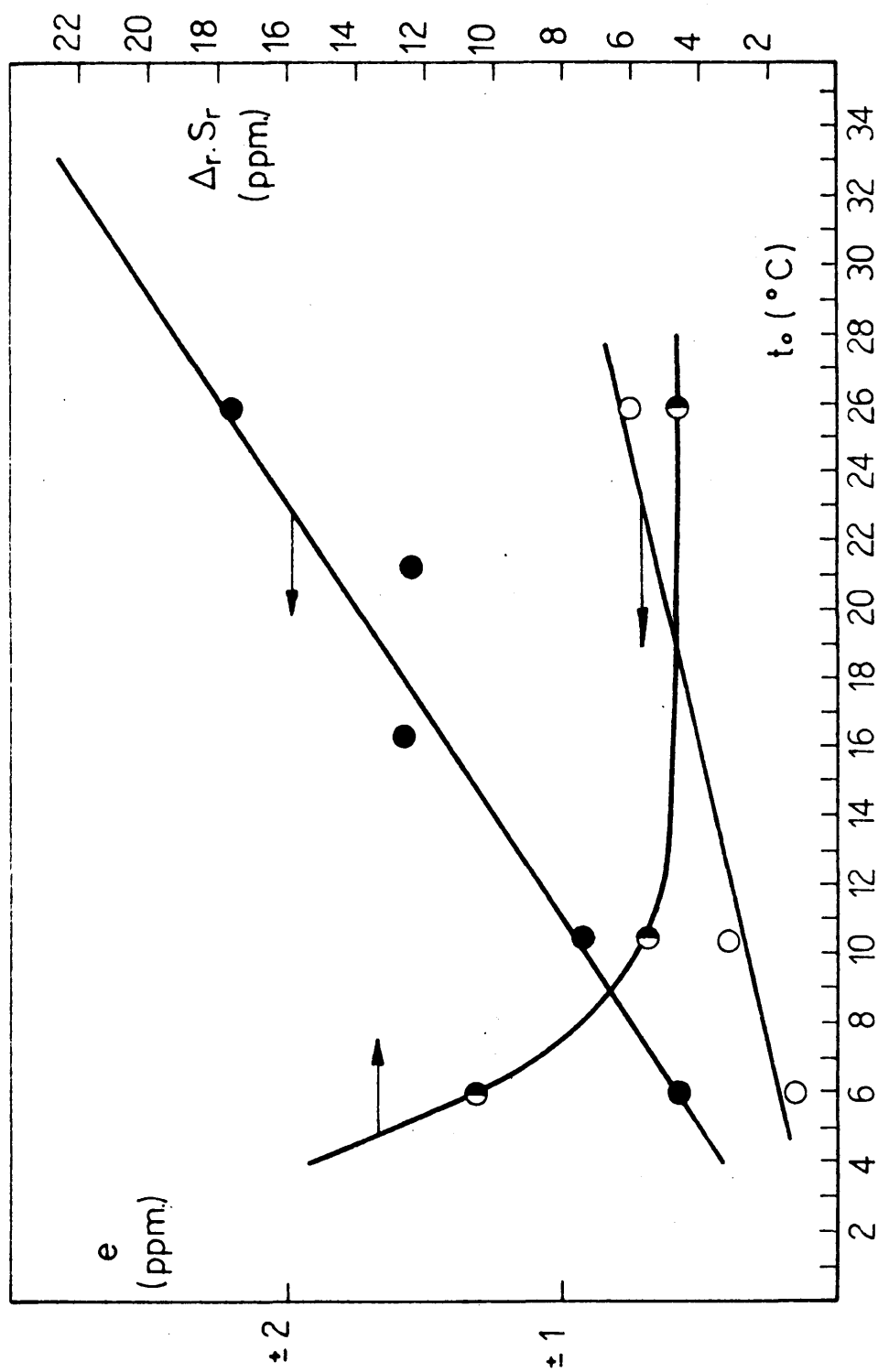


Fig. 4.16

$$\Delta t_1 \cdot S_{t1} \cdot 10^{-7} = \Delta t_2 \cdot S_{t2} \cdot 10^{-7} = \Delta t_3 \cdot S_{t3} \cdot 10^{-7}$$

Si representamos los productos  $\Delta t \cdot S_t$  frente a  $t_0$  resultaría una recta paralela al eje de temperaturas. Sin embargo, experimentalmente no se llega a la misma conclusión.

Se han realizado 69 medidas a 26 °C, 77 a 10,5 °C y 30 a 6 °C.

A partir de estos datos se han calculado las pendientes de las rectas y a partir de ellas, los valores medios de estas pendientes expresadas en milésimas de grado por cada determinación.

Los valores encontrados figuran en la tabla

$t_0$	$t$ (0,001 °C)	$t \cdot S_t$ (ppm)
26 °C	1,9	4,6
10,5 °C	6,8	5,4
6 °C	35	10,5

Representando  $\Delta t \cdot S_t$  vs.  $t_0$  se obtiene la curva de la fig. 4.16.

Esto nos indica que a temperaturas  $t_0 < 10$  °C. hay un fenómeno superpuesto que nos aumenta el valor previsto de antemano.

Los valores que aparecen en la tabla nos dan una comparación cuantitativa entre sí, e indican una medida de la inseguridad del método, aunque no pueden hacer referencia al error, debido a que la variación de las determinaciones con agua natural es exactamente lineal en todos los casos



y si no, se repite la medida.

#### 4.6.4. Tiempo de una determinación

El tiempo invertido en la preparación de muestras es sensiblemente el mismo en cualquier caso.

El invertido en las lecturas, estando el aparato a punto, es creciente al bajar la temperatura de trabajo. A 25 °C el tiempo total (preparación de la muestra y lectura) es de unos 20 minutos; a 10 °C 25 - 30 minutos y a 6 °C 40 - 45 minutos, debido a que temperaturas próximas a 4 °C los movimientos del flotador son cada vez más lentos.

#### 4.6.5. Temperatura de trabajo más adecuada

Si se tiene en cuenta el error absoluto del método, lo más conveniente sería trabajar alrededor de 5 - 6 °C. Sin embargo, a la vista de los datos de la velocidad de ensuciamiento y el tiempo que se invierte en la determinación la temperatura de trabajo más conveniente estará en el entorno 8 - 12 °C.

## 5. Preparación de una solución patrón.

### 5.1. Planteamiento

En todos los análisis de muestras de agua pesada la concentración se refiere siempre a la del agua natural, asignándole un contenido de 150 ppm.

Esta cantidad varia según la procedencia del agua, como puede verse en la tabla 5.I. y aunque esta variación suele ser pequeña -140-150 ppm. es origen de errores sistemáticos, cuando los métodos son de mayor exactitud que aquella variación.

### 5.2. Producción de agua ligera a partir de agua natural

Con objeto de evitar estos errores se ha tratado de obtener agua pobre o ligera es decir exenta en lo posible de agua pesada y con ella preparar un patrón con un contenido en  $D_2O$  de 150 ppm. exactamente.

La instalación necesaria para la obtención de agua ligera aún a escala de laboratorio presenta todas las características de una cascada de separación de isótopos.

**TABLA 5. I.****Contenido en deuterio de varias aguas naturales (1)**

<b><u>Procedencia</u></b>	<b><u>% molar en D.</u></b>
Río Columbia (U. S. A.)	0,0139
Río Hudson	0,0147
Gran Lago Salado	0,0147
Lago Ontario	0,0147
Río Wabash	0,0148
Golfo de Méjico	0,0151
Océano Pacífico	0,0149
Océano Atlántico	0,0150
Osaka (Japón)	0,0150
Londres (agua corriente)	0,0149
Sumatra	0,0149
Mombasa. Africa	0,0150
Bombay	0,0151
Manila	0,0150
Río Gallego (2)	0,0140
Madrid (2)	0,0150

(1) I. Kirshenbaum. Phys. Prop. and Analysis of D<sub>2</sub>O.

(2) Presente trabajo.

### 5.2.1. Cálculo de la cascada.

De todos los métodos que pueden seguirse para obtener agua ligera a partir de agua natural, el que se nos presenta como más viable, dado el equipo de que disponían, es el que utiliza el elevado factor de separación que se tiene en la electrolisis del agua para obtener  $H_2$  y  $O_2$ .

El método para obtener pequeñas cantidades, sin considerar recirculaciones, sería el siguiente:

En una celda de dimensiones convenientes se realizarán la electrolisis del agua, y el hidrógeno y oxígeno obtenidos se enviarán a un quemador en donde se obtendrá agua con una composición en  $D_2O$  más baja que la del agua electrolizada.

En esta operación, si es  $S$  el factor de separación del cátodo de la celda, se tiene

$$\frac{\frac{x}{1-x}}{\frac{y}{1-y}} = S \quad (1)$$

y teniendo en cuenta que  $x$  e  $y < 0,015 \%$  en moles

$$\frac{x}{y} = S \quad (2)$$

en la que  $x$  e  $y$  son las fracciones molares de  $D_2O$  en el agua electrolizada y en el agua quemada respectivamente.

El valor del factor de separación depende de la naturaleza del cátodo y del tratamiento a que ha sido sometido, temperatura del electrolito y concentración de éste en D<sub>2</sub>O y NaOH respectivamente, etc.

Los valores prácticos están comprendidos entre el valor de la constante de equilibrio de la reacción de intercambio isotópico.



$$K = \frac{(\text{HDO})}{(\text{H}_2\text{O})} \frac{(\text{H}_2)}{(\text{HD})} = \frac{\frac{x}{1-x}}{\frac{y}{1-y}} \quad (3)$$

cuando el cátodo cataliza la reacción (3,0 a 25 °C) y valores superiores a 10 con cátodos de Fe y concentraciones convenientes de agua pesada (2 - 90 %), siendo entre 5 y 7 los valores límites que pueden esperarse en un cátodo de hierro, en el intervalo de concentraciones que interesa.

El agua obtenida por combustión será por tanto 5 ó 7 veces menos concentrada en D<sub>2</sub>O. Si se fija como criterio llegar a agua con una concentración < 0,1 ppm. y se tiene en cuenta que el agua natural es de 150 ppm., ha de repetirse la electrolisis y combustión un número "N" de veces convenientes, que en el mejor de los casos será

$$\frac{150}{0,1} = 5^N$$

en la que N tiene los siguientes valores

$$S = 5$$

$$N = 4,5$$

$$S = 7$$

$$N = 3,7$$

Durante la electrolisis, al obtenerse hidrógeno más pobre en deuterio, el electrolito se enriquece en agua pesada y por tanto la composición del agua procedente de la combustión no será constante.

Según la forma en que se alimenta la celda durante la electrolisis, el enriquecimiento del electrolito y agua de combustión evoluciona en forma diferente.

Son posibles dos casos:

1º) Alimentación constante e igual a la cantidad electrolizada

2º) Alimentación nula.

#### 5.2.1.1. Alimentación constante e igual a la cantidad electrolizada.

Balance en la celda

$$Cx + x_i dE = C(x + dx) + \frac{x}{S} dE$$

$$\int_0^E \frac{dE}{C} = \int_{x_i}^{x_t} \frac{S dx}{S x_i - x}$$

Composición del agua obtenida por combustión

$$Y_m \cdot E = (C + E)x_i - Cx_t$$

$$Y_m = \left( \frac{C}{E} + 1 \right) x_1 - \frac{C}{E} x_t = x_1 \left[ 1 - \frac{\frac{x_t - 1}{x_1}}{\frac{E}{C}} \right] =$$

$$= x_1 \left[ 1 - \frac{\frac{x_t}{x_1} - 1}{s \ln \frac{s-1}{s-x_t}} \right]$$

con la que fácilmente se calcula la expresión

$$\frac{Y_m}{x_1} = 1 - \frac{\frac{x_t}{x_1} - 1}{s \ln \frac{s-1}{s-x_t}} = A \quad (5)$$

#### 5.2.1.2. Alimentación nula

Balance en la celda.

$$(C + E)x = (C + E - dE)(x + dx) + \frac{x}{s} dE$$

$$(C + E) dx = \left( x - \frac{x}{s} \right) dE$$

$$\int_0^{E_t} \frac{dE}{C + E} = \int_{x_1}^{x_t} \frac{dx}{\left(1 - \frac{1}{s}\right)x}$$

$$\ln \frac{C + E}{C} = \frac{s}{s-1} \ln \frac{x_t}{x_1}$$

$$\frac{E}{C} = \left( \frac{x_t}{x_1} \right)^{\frac{s}{s-1}} - 1 \quad (6)$$

Composición media del agua obtenida por combustión

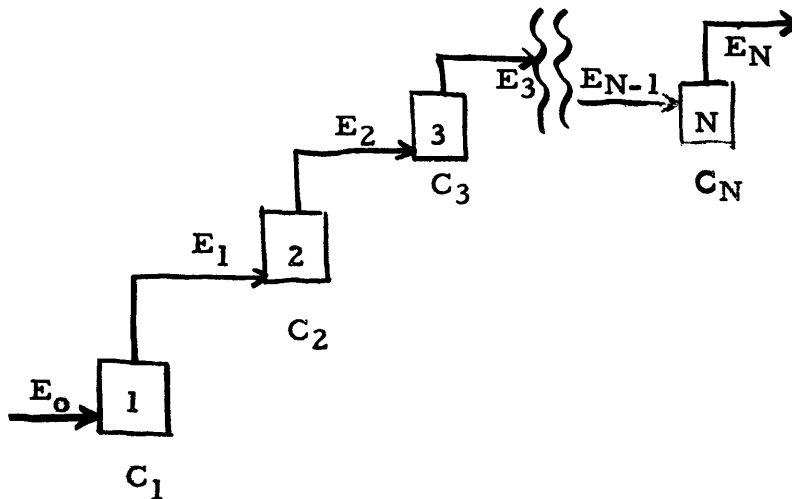
$$Y_m = x_i \left[ 1 - \frac{\frac{x_t}{x_i} - 1}{\left(\frac{x_t}{x_i}\right) \frac{s}{s-1} - 1} \right]$$

con lo que la relación

$$\frac{Y_m}{x_i} = 1 - \frac{\frac{x_t}{x_i} - 1}{\left(\frac{x_t}{x_i}\right) \frac{s}{s-1} - 1} \equiv B \quad (7)$$

#### 5.2.1.3. Operación con varias etapas.

Hasta aquí sólo se estudia el empobrecimiento obtenido en una sola etapa. Cuando se repite la operación de electrolisis con el agua obtenida por combustión, de acuerdo con la siguiente figura, se pueden plantear los balances siguientes:



$$E_0 = C_1 + E_1$$

$$E_1 = C_2 + E_2$$

$$E_2 = C_3 + E_3$$

$$" \quad " \quad "$$



$$E_2 = C_3 + E_3$$

" " "

$$E_{N-1} = C_N + E_N$$

$$\text{Si se fija } \frac{C_N}{C_N} = \text{const.} = K.$$

$$E_0 = C_1 (1 + K)$$

$$E_1 = C_2 (1 + K)$$

" " "

" " "

$$E_{N-1} = C_N (1 + K)$$

sistema de ecuaciones que permite calcular  $E_0$

$$E_0 = \frac{C_1}{E_2} C_2 (1 + K)^2 = C_2 K^{-1} (1 + K)^2$$

$$E_0 = \frac{C_2}{E_2} C_3 (1 + K)^3 = C_3 K^{-2} (1 + K)^3$$

y en general

$$E_0 = C_N K^{1-N} (1 + K)^N = E_N K^{-N} (1 + K)^N = E_N \left(\frac{1}{K} + 1\right)^N \quad (8)$$

Expresión que dá la alimentación de la primera etapa en función del número de etapas, relación  $\frac{E}{C}$  en cada una de ellas (supuesta constante) y capacidad de las de la última etapa o cantidad de agua ligera a obtener.

Si se realizan todas las etapas en la misma celda, habrá de efectuarse más de una carga por etapa. Si la capacidad de la etapa N es la que se fija como referencia se puede hallar el número

de operaciones o cargas por etapa de la forma siguiente.

$$n_N = \frac{C_N}{C_N} = 1$$

$$n_{N-1} = \frac{C_N - 1}{C_N} = \frac{K + 1}{K}$$

$$n_{N-2} = \frac{C_N - 2}{C_N} = \left( \frac{K + 1}{K} \right)^2$$

$$" \quad " \quad "$$

$$" \quad " \quad "$$

$$" \quad " \quad "$$

$$n_1 = \frac{C_1}{C_N} = \left( \frac{K + 1}{K} \right)^{N-1}$$

La composición del agua obtenida por combustión, en cada etapa, es función de la composición de la alimentación, según la forma en que se realice la alimentación de la celda en cada etapa, estará dada por expresiones diferentes.

Si se fija  $\frac{E}{C} = \text{const.}$  y  $S$ , entonces  $R = \frac{x_f}{x_i}$  también será una constante y por tanto  $A$  y  $B$ .

Para todos los casos se cumple

$$Y_{m.1} = x_{i.2}$$

$$Y_{m.2} = x_{i.3}$$

$$" \quad "$$

$$" \quad "$$

$$Y_{m.N-1} = x_{i.N}$$

#### 5.2.1.3.1. Alimentación constante e igual a la cantidad electro-

lizada.

$$Y_{m.1} = A \cdot x_{i.1} = A \cdot x_{nat.}$$

$$Y_{m.2} = A \cdot x_{i.2} = A \cdot Y_{m.1} = A^2 \cdot x_{nat.}$$

"

"

"

$$Y_{m.N} = A^N \cdot x_{nat.}$$

de donde

$$N = \frac{\lg \frac{Y_{m.N}}{x_{nat.}}}{\lg A} \quad (10)$$

#### 5.2.1.3.2. Alimentación nula.

$$Y_{m.N} = B^N \cdot x_{nat.}$$

$$N = \frac{\lg \frac{Y_{m.N}}{x_{nat.}}}{\lg B} \quad (11)$$

#### 5.2.1.4. Cálculo de las constantes A y B

Con objeto de decidir cual ha de ser la forma de alimentación más conveniente en todas las etapas, se calcula cual es el valor mínimo para  $Y_m$  para la alimentación constante y nula.

1º) Alimentación constante.

Se parte de las ecuaciones (4) y (5) como hemos llamado a

$$\frac{E}{C} = K \quad \text{y} \quad R = \frac{x_f}{x_1}$$

Las ecuaciones (4) y (5), las podremos escribir

$$K = S \ln \frac{S-1}{S-R} \quad (12)$$

$$A = 1 - \frac{R-1}{K} \quad (13)$$

Para que  $Y_m$  sea mínimo A ha de ser también mínimo.

2º) Alimentación nula.

Se parte de las ecuaciones (6) y (7) que ahora se ordenan en la forma :

$$K = R \frac{S}{S-1} - 1 \quad (14)$$

$$B = 1 - \frac{R-1}{K} \quad (15)$$

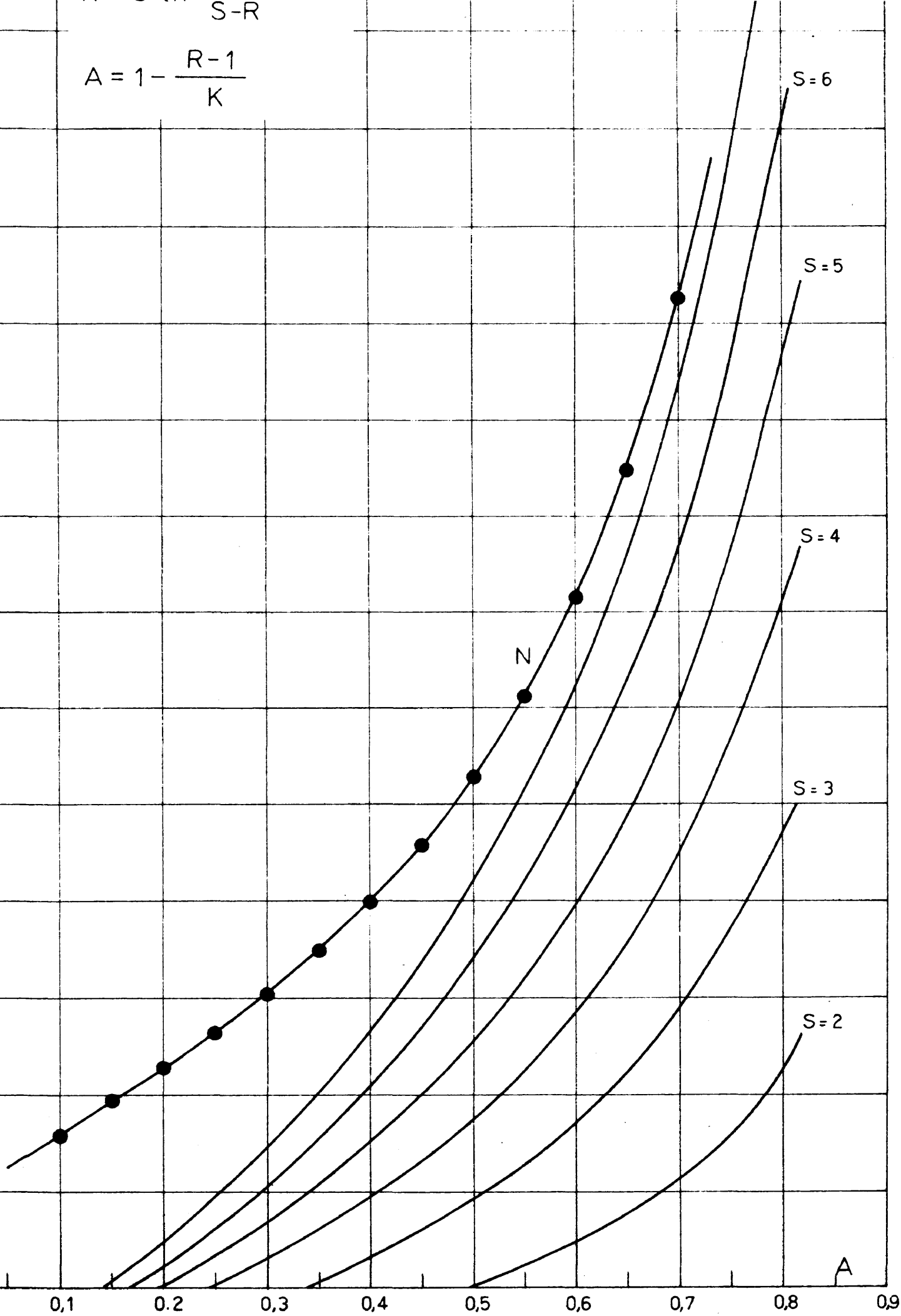
Para sistematizar el cálculo se han hallado los valores de A y B, en función de  $K = \frac{E}{C}$  para distintos valores de S y de R.

Como S puede tomar los valores

$$S = 2, 3, 4, 5, 6 \text{ y } 7 \dots$$

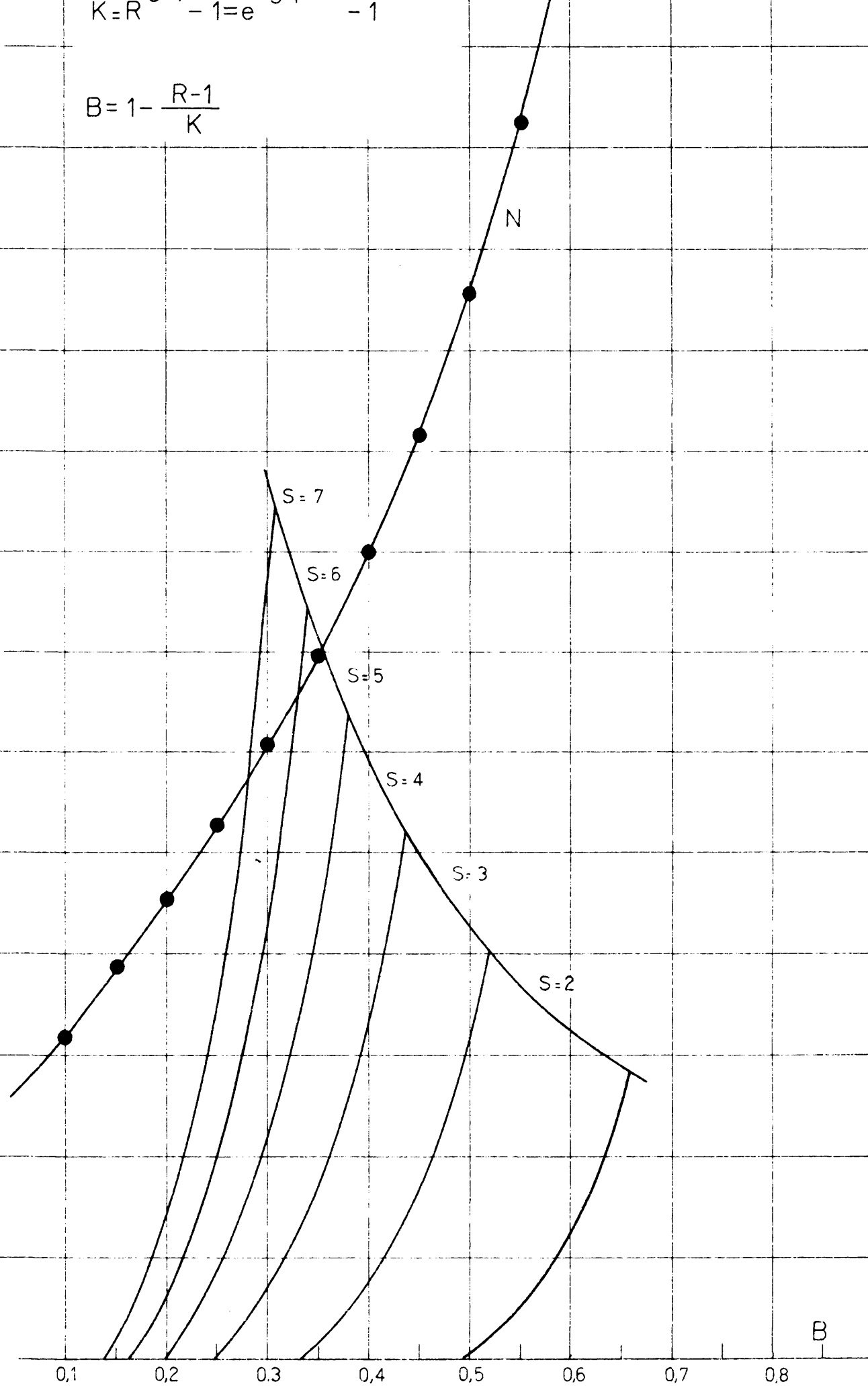
y R varía desde 1 hasta S, como valores extremos, el volumen

$$A = 1 - \frac{R-1}{K}$$



$$K=R^{S-1}-1=e^{(S-1)\ln R}-1$$

$$B=1-\frac{R-1}{K}$$



de operaciones es suficientemente elevado para que justifique el empleo de la calculadora electrónica Univac UCT de la J. E. N.

Con los datos obtenidos se han trazado los gráficos A, B vs K (ver figs. 5.1 y 5.2).

Como lo que se trata es de obtener una  $Y_m$  lo más baja posible, los valores de  $\frac{Y_m}{x_i}$  han de ser, también lo más bajos posibles para un mínimo valor de K.

A la vista de los cálculos de A y B se observa que B es menor que A para una K dada, por tanto la operación, en principio, debe hacerse con alimentación nula.

Y por ello, en los cálculos siguientes intervendrá B exclusivamente.

#### 5.2.1.5. Cálculo del número de etapas N.

Para el cálculo del número de etapas necesarias como N es función de B y de  $Y_m$ . N' una vez fijada este último, se calcula la función

$$N = f(B)$$

de acuerdo con la expresión dada anteriormente

$$\lg \frac{Y_{m.N}}{x_{nat.}} = N. \lg B$$

$$Y_{m.N} = 0,1 \text{ ppm.}$$

$$X_{nat.} = 150 \text{ ppm}$$

$$\frac{Y_{m.N}}{x_{nat.}} = \frac{0,1}{150} = 0,0006666$$

$$\lg \frac{Y_{m.N}}{x_{nat.}} \equiv -3,17602$$

TABLA 5. II.

B	lg B	clg B	N
0,1	$\bar{1},0000$	- 1,00000	3,1761
0,15	$\bar{1},17609$	- 0,82391	3,8548
0,20	$\bar{1},30103$	- 0,69897	4,5439
0,25	$\bar{1},39794$	- 0,60206	5,2753
0,30	$\bar{1},47712$	- 0,52288	6,0742
0,35	$\bar{1},54407$	- 0,45593	6,9661
0,40	$\bar{1},60206$	- 0,39794	7,9813
0,45	$\bar{1},65321$	- 0,34679	9,1585
0,50	$\bar{1},69897$	- 0,30103	10,5507
0,55	$\bar{1},74036$	- 0,25964	12,2326
0,60	$\bar{1},77815$	- 0,22185	14,2326
0,65	$\bar{1},81291$	- 0,18709	16,9762
0,70	$\bar{1},84510$	- 0,15490	20,5041

Estos valores de N, en función de K son los que aparecen en las figs. 5.1 y 5.2.



### 5.2.1.6. Cálculo de $E_0$

Una vez conocido  $N$  en función de todas las variables se calcula la cascada, empezando por la alimentación de la 1ª etapa  $E_0$ .

Para ello, con distintos valores de  $S$ , se determina el valor que toma  $E_0$ , si se quiere obtener una cantidad de agua pobre

$E_n = 250 \text{ cm}^3 = \frac{1}{4} \text{ l.}$  La ecuación que permite su cálculo es

$$E_0 = E_n \left( \frac{1}{K} + 1 \right)^N$$

A continuación se dan las tablas de los valores de  $E_0$  para distintos valores de  $S$  y después en las figs. 5.3. y 5.4. la función  $E_0$  vs.  $K$  y  $E_0$  vs.  $N$ .

TABLA 5. III.

$K$	$S$	$B$	$N$	$E_0$
0,25	2	0,525	11,4	$1,55 \cdot 10^6$
0,50	2	0,55	12,2	$1,65 \cdot 10^5$
0,75	2	0,57	13,1	$1,61 \cdot 10^4$
1,00	2	0,585	13,8	$3,64 \cdot 10^3$
1,25	2	0,600	14,3	$1,19 \cdot 10^3$
1,50	2	0,612	15,0	541
2,00	2	0,633	15,9	165

TABLA 5.IV.

K	S	B	N	E <sub>o</sub>
0,5	3	0,38	7,6	1085
1	3	0,415	8,35	825
1,5	3	0,44	8,9	25
2	3	0,46	9,45	11,6
2,5	3	0,48	9,95	7,2
3	3	0,495	10,4	4,9
3,5	3	0,507	10,8	3,85
4	3	0,518	11,1	2,9

TABLA 5.V.

K	S	B	N	E <sub>o</sub>
0,25	4	0,27	5,6	2100
0,50	4	0,285	5,8	148
0,75	4	0,303	6,07	40
1,00	4	0,316	6,37	20,5
1,50	4	0,34	6,75	5,6
2,00	4	0,36	7,15	
2,50	4	0,375	7,50	
3,00	4	0,39	7,80	
4,00	4	0,415	8,30	
5,00	4	0,434	8,70	

TABLA 5.VI.

K	S	B	N	E <sub>o</sub>
0,25	5	0,217	4,75	4525
0,50	5	0,231	5,0	60
0,75	5	0,245	5,17	19
1,00	5	0,256	5,37	10,2
1,50	5	0,275	5,70	4,5
2,00	5	0,295	6,00	

TABLA 5.VII.

K	S	B	N	E <sub>o</sub>
0,25	6	0,18	4,2	210
0,50	6	0,195	4,4	31,2
0,75	6	0,207	4,6	11,7
1,00	6	0,218	4,75	6,8
1,50	6	0,235	5,0	
0,1	6	0,17	4,1	4630
0,15	6	0,175	4,15	1150
0,20	6	0,179	4,2	463

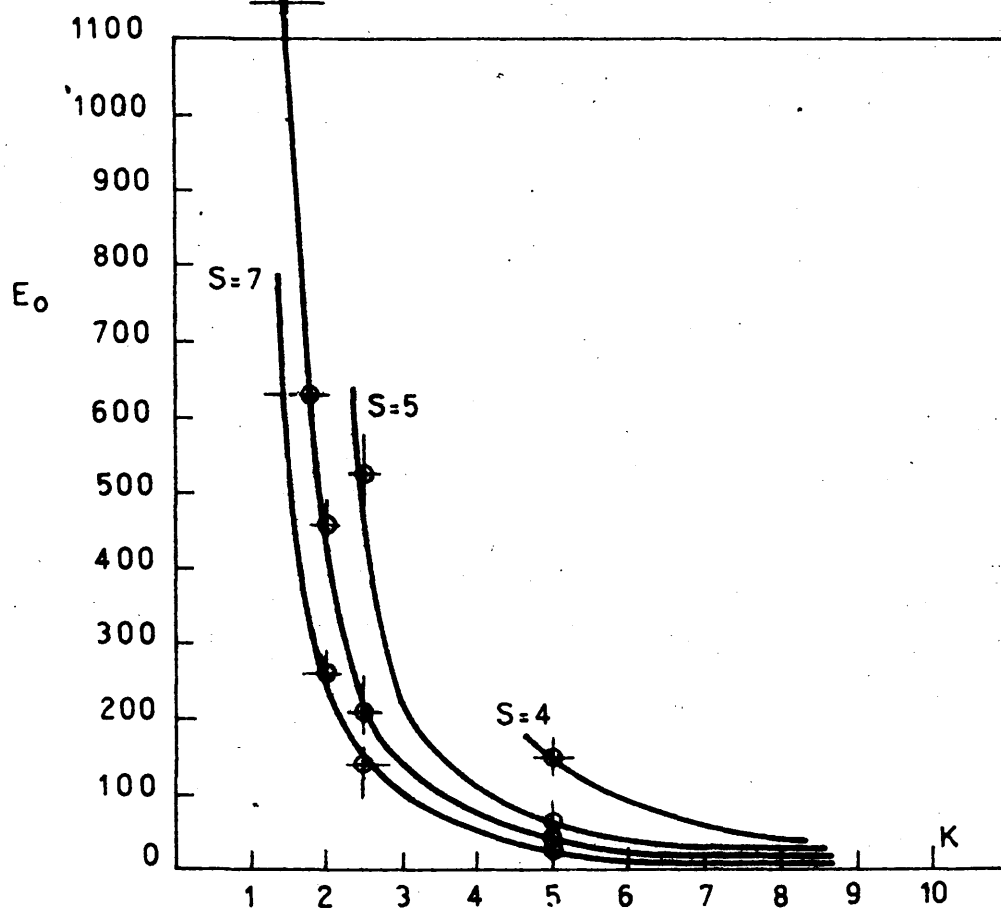


Fig. 5.3

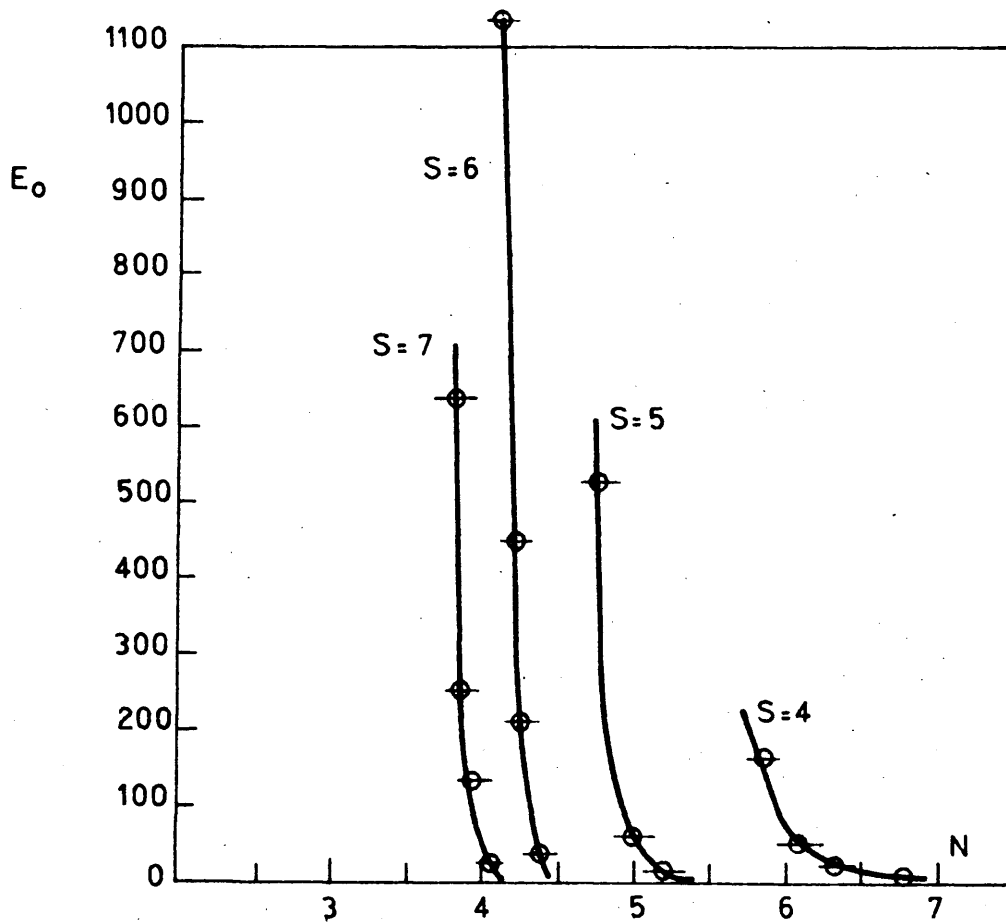


Fig. 5.4

TABLA 5.VIII.

K	S	B	N	E <sub>0</sub>
0,1	7	0,147	3,8	2250
0,15	7	0,150	3,85	633
0,20	7	0,153	3,87	255
0,25	7	0,155	3,90	133
0,50	7	0,167	4,05	22
0,75	7	0,177	4,17	4,5

A la vista de las figs. se observa que dado que hay que trabajar con bajos valores de K ( $K < 0,3$ ), la variable que más influye en el valor de E<sub>0</sub> es el factor de separación S.

Experiencias realizadas como veremos más adelante, nos confirman para la 1ª fase el valor de S = 5. - 6.

Como el valor de S es función de la concentración en D<sub>2</sub> del electrolito de las celdas, éste número baja para las fases sucesivas.

Por lo tanto, antes de efectuar ningún cálculo, hemos de conocer las características principales de las baterías electrolíticas empleadas en la cascada.

La forma de efectuarlo será:

Conocida  $Y_m$  a partir de datos experimentales en cada etapa, en la gráfica B vs. K se determina K. Conocido K y el valor del factor de separación S, se determina  $E_0$  en la gráf.  $E_0$  vs. K y con este valor se determina N. en la gráfica  $E_0$  vs. N.

### 5.2.2. Breve descripción de la batería empleada.

#### 5.2.2.1. 1ª Fase.

Consta de un grupo de tres celdas diseñadas en la Sección con una potencia global de 9 Kw, que trabajan con una intensidad máxima de 1000 A, con un voltaje de 3 V, conectados en serie. Capacidad 200 l. (fig. 5.5).

El hidrógeno y el oxígeno producidos, después de pasar por unos condensadores tubulares se llevan a unos globos de plástico de doble pared de 0,3 m/m de espesor, que actúan de gasómetros y secos y de allí se conducen al quemador. (fig. 5.6.).

Tanto en la conducción de  $H_2$ , como en la de  $O_2$  se han montado sendos cortafuegos, para evitar corrimientos de la llama que han sido probados previamente con mezcla detonante ( $H_2$  conteniendo 10 - 50%  $O_2$ ). Todos los retrocesos de la llama fueron cortados satisfactoriamente (fig. 5.7.).

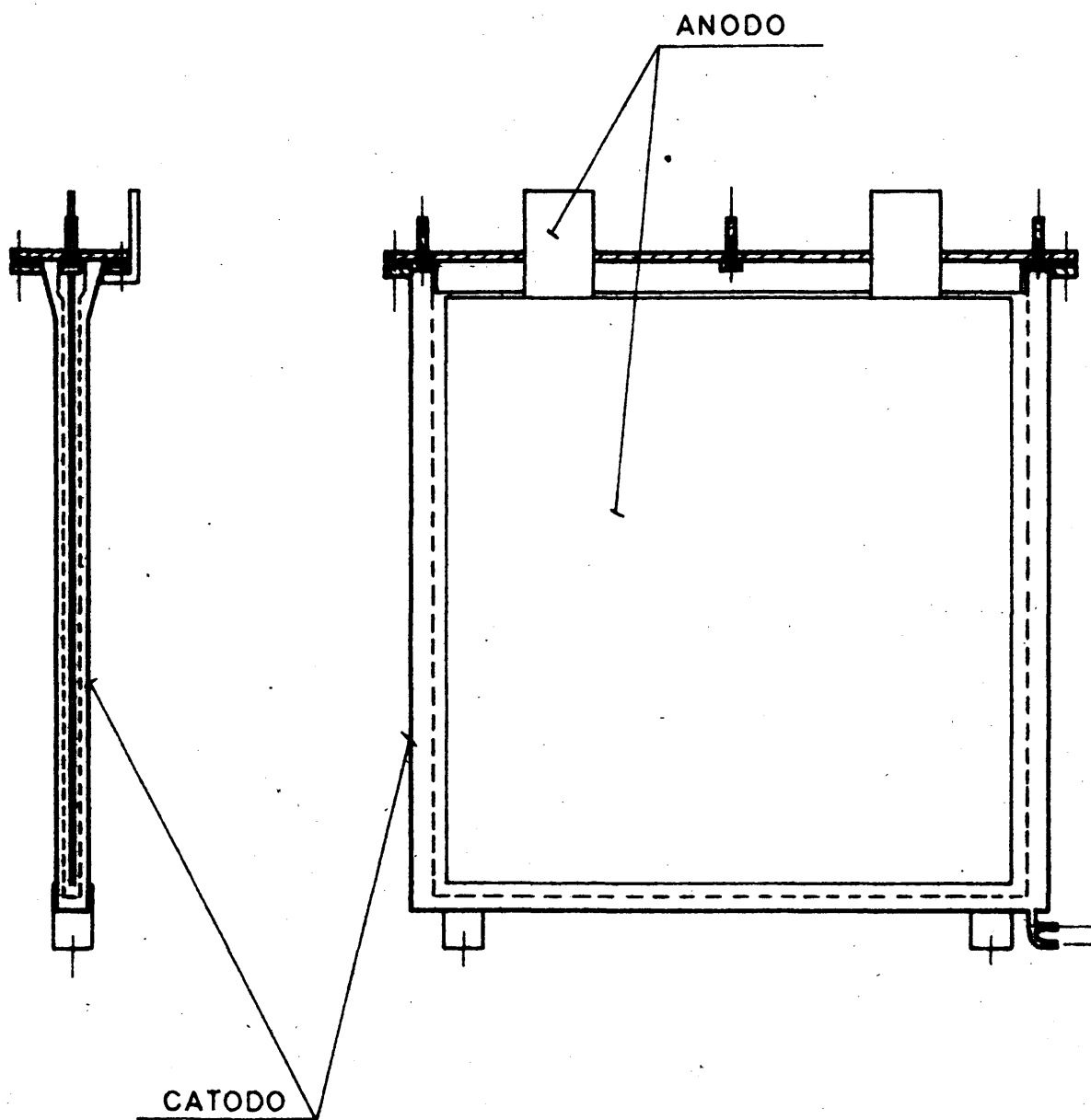


Fig. 5.5

- ① Depósito
- ② Rompe-espuma
- ③ Condensador
- ④ Celdas electrolíticas
- ⑤ Corta - fuegos
- ⑥ Quemador

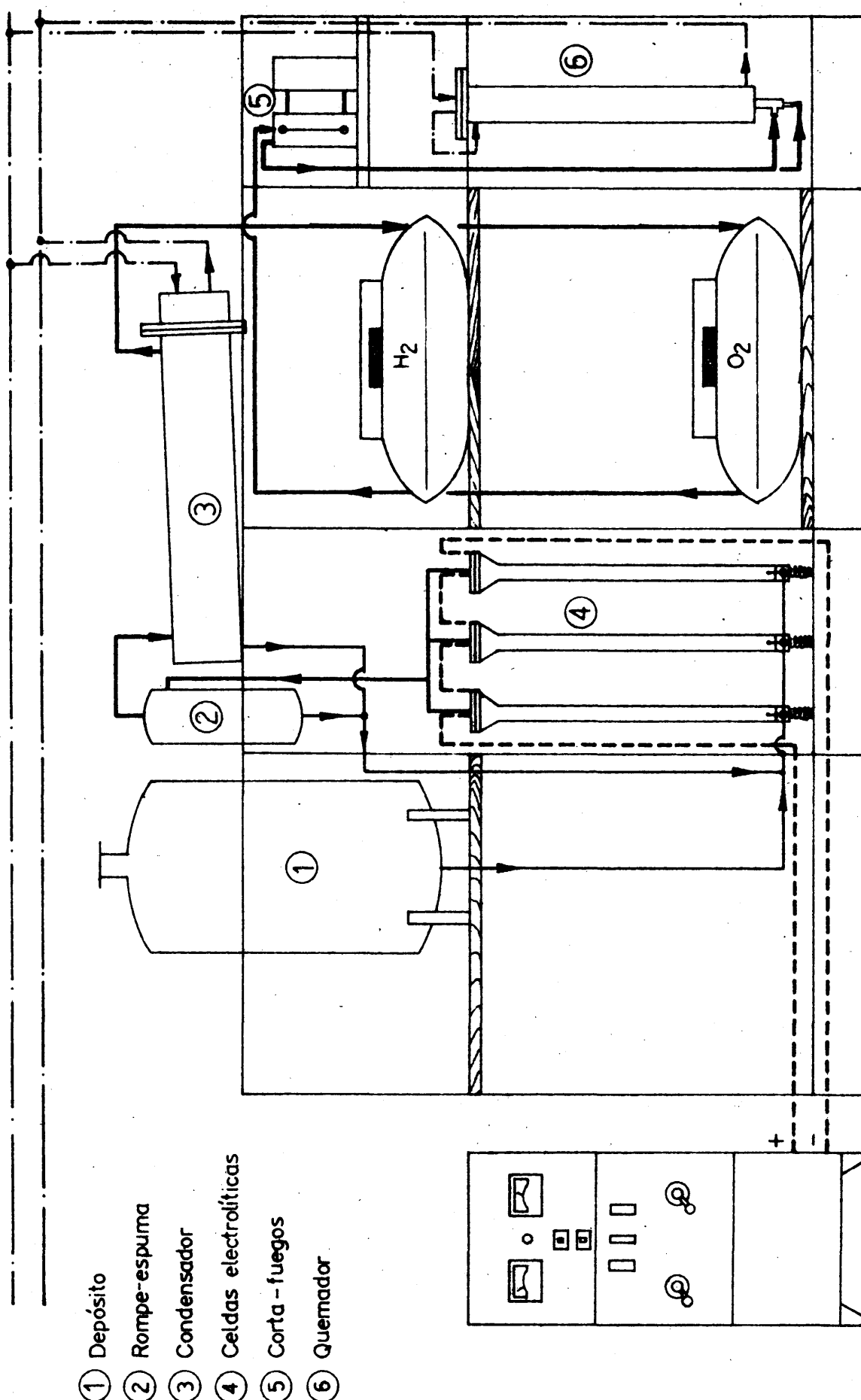


Fig.5.6



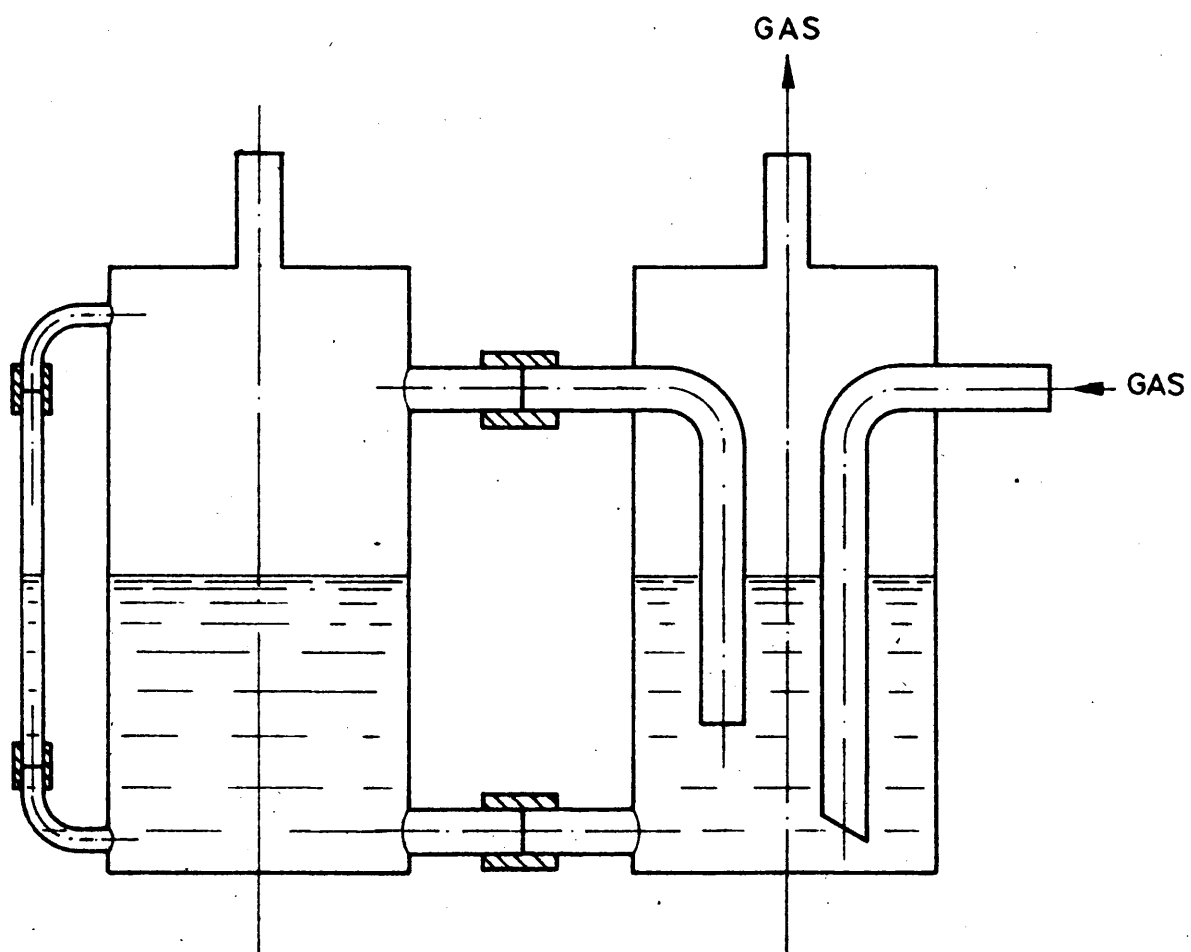


Fig. 5.7

#### 5.2.2.1.1. Puesta a punto.

El primer paso en la puesta a punto de la batería fué obtener los gases con la pureza suficiente, dándose por aceptables cuando se alcanzaron  $H_2$  y  $O_2$  del 99,8 - 99,9 % de purezas.

Para lograr el quemado satisfactorio de los gases se han hecho un elevado número de ensayos y se han diseñado más de 10 tipos.

Como en esta 1ª fase, dado que la concentración del quemado en  $D_2O$  es aún alta, se puede quemar sin impedir la entrada de algo de aire, por lo que se han observado que el condensado tenía un  $pH \approx 1$  debido a los vapores nítricos que se forman en la llama.

Esta acidez provoca el ataque del acero y del cobre del quemador, dando gran cantidad de sales de  $Fe^{3+}$  y de  $Cu^{2+}$  en el agua quemada que luego eran molestas al destilar por lo que hubo que construirlo de acero inoxidable.

El modelo definitivo del quemador es un cilindro de inoxidable de 100 mm. de  $\phi$ , recubierto con una camisa de agua, con una longitud de 1,50 m.

Se coloca en posición vertical; por la parte de arriba lleva una brida que hace de cierre y de soporte de un serpentín de inoxidable de 14 - 16 m/m. de  $\phi$ . (fig. 5.8).

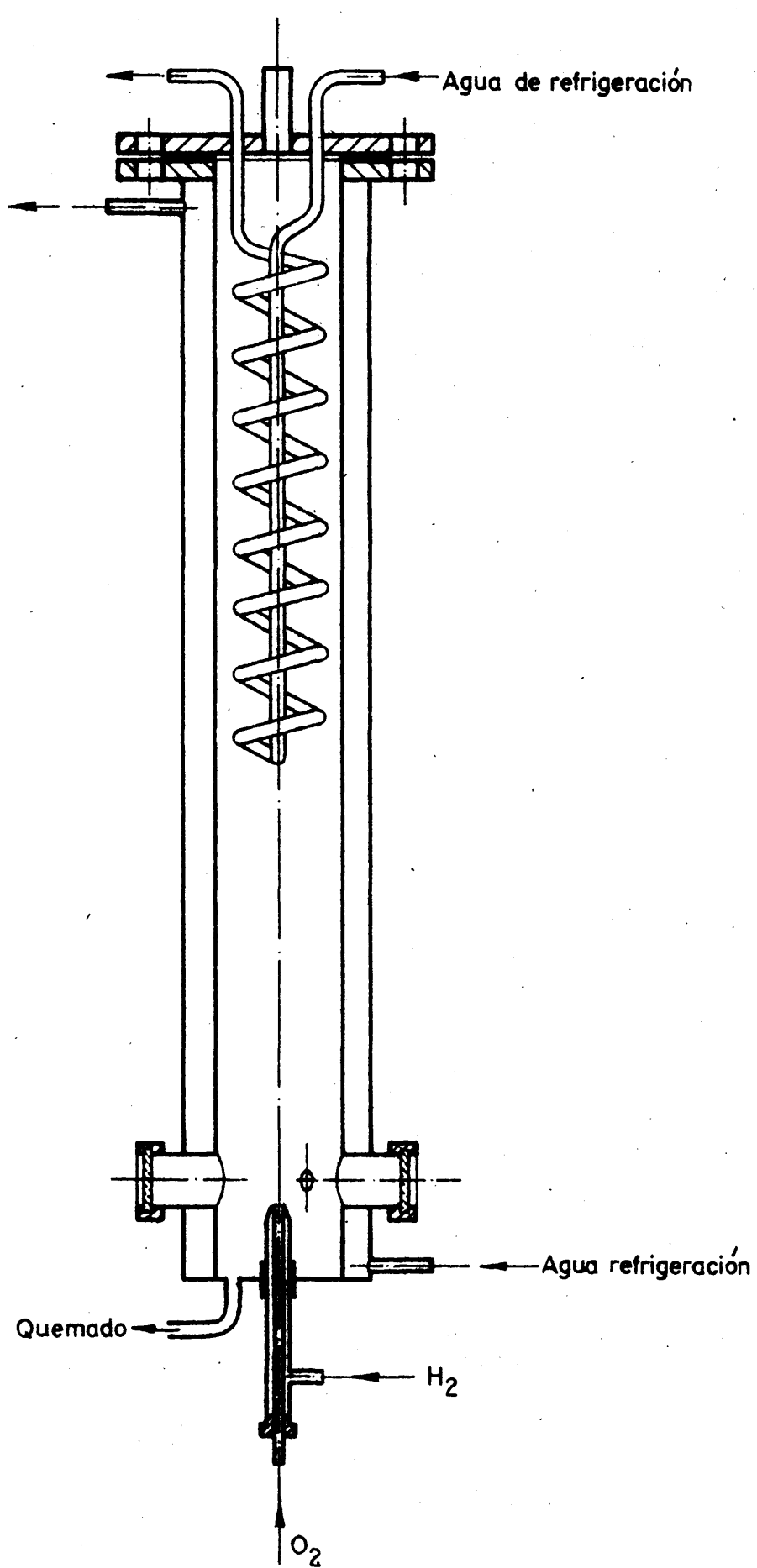


Fig. 5.8

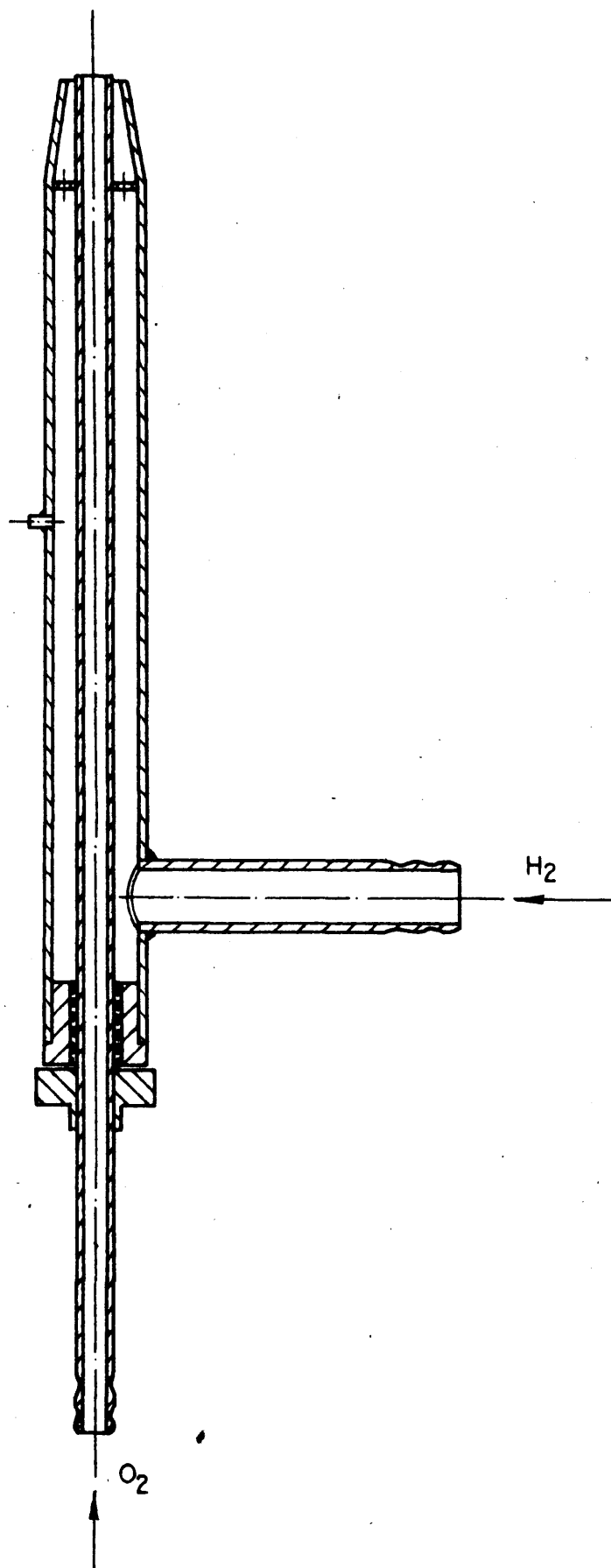


Fig. 5.9

El quemador propiamente dicho, es una boquilla formada por dos tubos concéntricos y terminando en forma cónica. (fig. 5.9.).

La boquilla se introduce en el quemador por la parte inferior que lleva un tubo para el quemador, otro para salida del condensado y tres para la entrada del aire. La parte de arriba del quemador también va abierta a la atmósfera.

A la altura de la llama y para su observación van dos mirillas de 50 m/m de  $\phi$  en los extremos de un mismo eje.

Una vez conseguida la pureza de los gases indicada anteriormente y probados todos los circuitos de gas para evitar posibles fugas se trató de quemarlos.

En primer lugar se quemó el  $H_2$  con aire, fuera del quemador y después con  $O_2$ . Posteriormente se introdujo la boquilla dentro del quemador; se deja abierta la entrada de  $O_2$  y se pone un punto de fuego encima de la boquilla y a continuación se abre la entrada del  $H_2$ , nunca al revés.

Para poder estudiar si el quemado se efectuaba en forma completa se efectuaron los cálculos siguientes:

En estado estacionario, la temperatura de régimen de las celdas electrolíticas es de 40 - 50 °C. dependiendo del amperaje. Los gases, al atravesar los condensadores se enfrían hasta 20 °C. y después entran en los cortafuegos, que están a la temperatura

ambiente de 20 °C.

Por lo tanto los gases entran en el quemador saturados a esta temperatura.

Trabajando a 600 A y suponiendo que los gases entran en las condiciones dichas, la cantidad de quemado a obtener será:

$$G_{H_2} = \frac{600 \cdot 3600 \cdot 11,2}{96500} = 251 \text{ l/h} \rightarrow 11,2 \text{ moles}$$

g/h. celda.

$$G_{O_2} = 5,6 \text{ moles g/h. celda.}$$

$$\text{Agua producida } G_{H_2O} = 11,2 \cdot 18 = 201,6 \text{ g/h. celda}$$

Como hay tres celdas

$$G_{H_2} = 33,6 \text{ moles/h.}; G_{O_2} = 16,8 \text{ moles/h.};$$

$$G_{H_2O} = 604,8 \text{ g/h.}$$

Humedad que llevan los gases:

$$x = (33,6 + 16,8) \frac{17,5}{710 - 17,5} = 50,4 \cdot 0,0253 =$$

$$= 1,275 \text{ moles/h.} \rightarrow 23 \text{ g/h.}$$

Por lo tanto el rendimiento a obtener en el quemado será :

$$y = \frac{604,8 + 23}{604,8} \cdot 100 = 103,6 \%$$

Esto lo podemos extender a las fases sucesivas, puesto que, como veremos, la temperatura de entrada de los gases en el quemador es sensiblemente la misma.

Los rendimientos obtenidos en el quemador oscilaban alrededor del 70 %, trabajando a 600 A y bajaba cuando la intensidad se iba a 800 - 1000 A.

Como el rendimiento que se obtenía era muy bajo se aumentó considerablemente la camisa de refrigeración y posteriormente se añadió el serpentín, de forma que en los dos últimos modelos el rendimiento obtenido es de 100 - 102 %.

#### 5.2.2.2. 2ª Fase.

Es una batería tipo filtro prensa, que consta de cuatro celdas circulares, conectadas en serie. La potencia total es de unos 400 W. Lo mismo que la 1ª fase va provista de dos rompeespumas. (fig. 5.10).

Los gases: a la entrada de los rompeespumas atraviesan unos refrigerantes de vidrio, antes de entrar en los globos. De estos van al quemador después de haber atravesado dos cortafuegos de vidrio.

Dado que la concentración del quemado en D<sub>2</sub>O es ya baja (< 15 ppm), es necesario que se quemé sin entrada de aire. Para esto se une a la corriente de oxígeno de la celda, una peque-

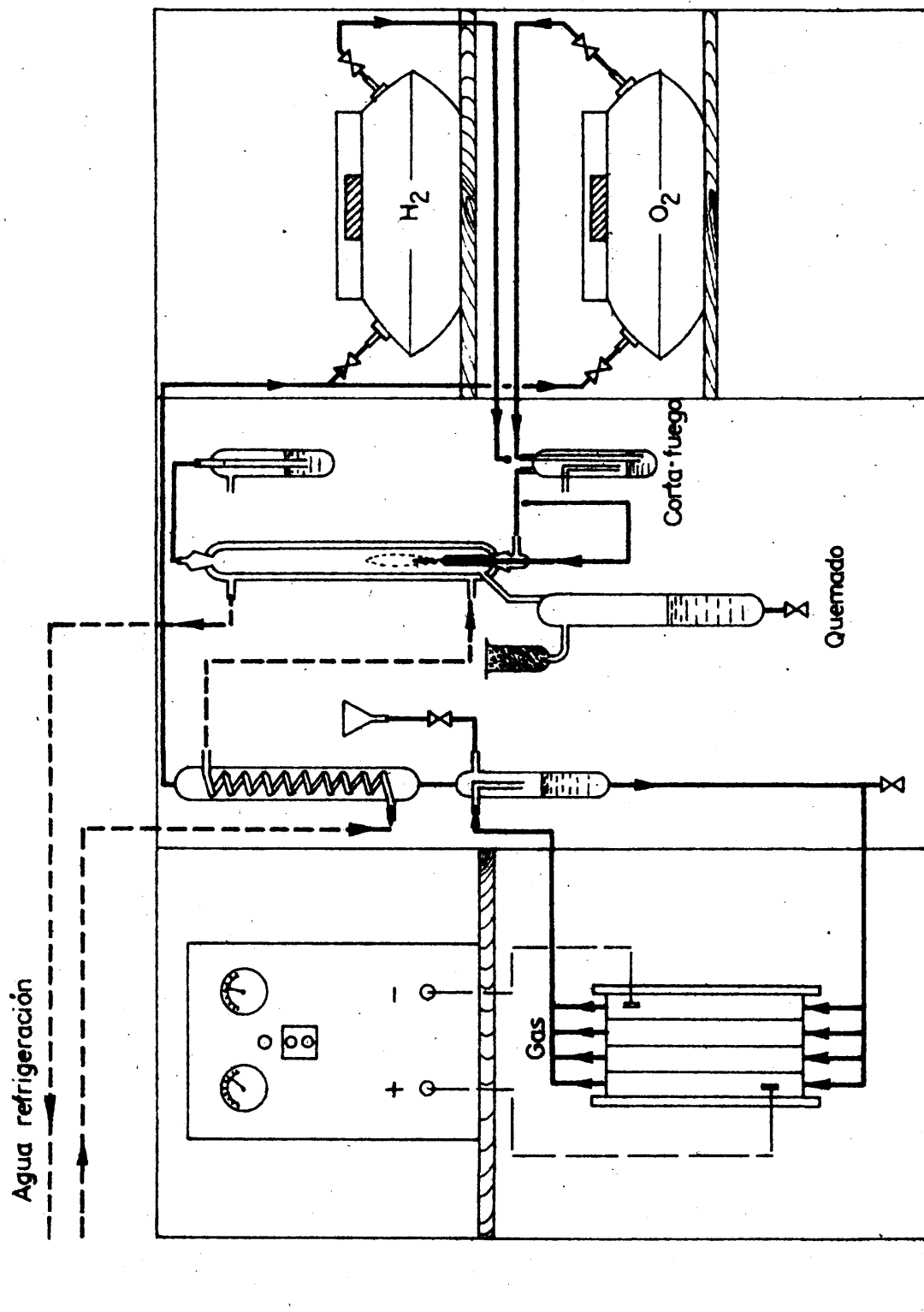


Fig. 5.10



ña cantidad de  $O_2$  de aportación procedente de una botella.

El quemador es un cilindro de 0,9 m. de longitud, con camisa de agua y serpentín, todo de vidrio.

La boquilla es de vidrio, con el tubo interior de cobre y se ajusta a la camisa mediante un esmerilado B - 29. El  $O_2$  sobrante sale a la atmósfera después de atravesar un cierre hidráulico.

El conjunto queda completamente aislado del ambiente y a 1 cm  $H_2O$  de sobrepresión aproximadamente. El condensado se recoge en un recipiente de vidrio, provisto con un tubo de gel de sílice en la entrada del aire.

Los diafragmas de las celdas son también de tela de amianto fuerte, obteniéndose unos gases completamente puros,  $O_2$  y  $H_2$ .

La capacidad total de la batería es de unos 8 l.

#### 5.2.2.3. 3ª y 4ª Fases.

Siguiendo unas líneas generales muy semejantes a las indicadas para la 2ª fase, se han montado dos baterías de 200 W. y de 100 W. para la 3ª y 4ª fases respectivamente.

La 3ª fase tiene dos celdas y la 4ª una, con capacidades de 1,15 l. y 0,5l. respectivamente.

Los quemadores son de vidrio con camisa de agua únicamente y las boquillas de cobre y acero inoxidable.

Ambos sistemas queman con aportación de oxígeno de botella y queman totalmente aislados la atmósfera.

Los electrolitos de la 2ª, 3ª y 4ª fases se pueden preparar con peróxido de sodio y la solución obtenida se hirvió a reflujo a 150 °C.

#### 5.2.3. Determinación de las concentraciones

Una vez montadas las cuatro baterías y puesto a punto su funcionamiento, se procedió a la determinación experimental de las concentraciones de las distintas fases.

La concentración del primer quemado de la 1ª fase es de 29 ppm.

La concentración del primer quemado de la 2ª fase es de 15 ppm.

La concentración del quemado de la 3ª fase es de 9 ppm.

La concentración de la 4ª fase es de 4 ppm.

Todas estas concentraciones están referidas al agua de lozoya y sin corregir oxígeno 18.

Estos resultados están obtenidos a partir de muestras de agua destilada procedentes de las primeras porciones de los quemados respectivos.

Más adelante se verá que estas concentraciones suben en cada fase, debido a las razones expuestas anteriormente.

#### 5.2.4. Determinación del factor de separación.

Con estos datos se determinaron los factores de separación de las distintas baterías.

Influencia de la humedad de los gases en la concentración del agua quemada.

Haciendo balance de  $D_2O$  en el quemador, tendremos

$$G_{H_2} \cdot 1,5 \cdot 0,0253 \cdot 150 + G_{H_2} =$$

$$y = G_{H_2} (1 + 1,5 \cdot 0,0253) y_m$$

donde  $y_m$  es la concentración del agua medida e  $y$  es la concentración efectiva de  $D_2$  en el hidrógeno. Por tanto

$$y_m = \frac{1,5 \cdot 0,0253 \cdot 150 + y}{1 + 1,5 \cdot 0,0253} = \frac{5,693 + y}{1,038}$$

Reagrupando términos queda:

$$y = 1,038 y_m - 5,693$$

Como para la 1ª fase  $y_m = 29$  ppm.

$$y = 1,038 \cdot 29 - 5,693 = 24,4 \text{ ppm.}$$

lo que nos da un factor de separación

$$S = \frac{150}{24,4} = 6,15$$

Para la 2ª fase, como la concentración del electrolito es de

29 ppm, un balance análogo al anterior nos da:

$$y = 1,038 \cdot 15 - 1,5 \cdot 0,0253 \cdot 29 = \\ = 1,038 \cdot 15 - 1,063 = 14,5 \text{ ppm.}$$

y

$$S = \frac{29}{14,5} = 2$$

Balances análogos para la 3ª y 4ª fases nos dan  $S = 2$  en ambas. Este valor es tan bajo, debido a no estar corregido el  $O^{18}$  de las muestras.

El valor mínimo de  $S$  es el de la constante de equilibrio de la reacción de intercambio  $H_2O/H_2$  a la misma temperatura.

#### 5.2.5. Funcionamiento de la cascada.

Según las deducciones obtenidas anteriormente en el cálculo de la cascada y una vez conocidos los parámetros característicos de la misma vamos a calcular las condiciones reales de funcionamiento.

##### 5.2.5.1. Alimentación constante.

###### 1ª fase

$$C_1 = 200 \text{ l.} \quad S = 6 \quad x_1 = 150 \text{ ppm.}$$

La concentración inicial del agua quemada es de  $Y_1 = 29 \text{ ppm.}$

Vamos a calcular la máxima cantidad a electrolizar para que la concentración final del quemado sea

$$Y_2 = 40 \text{ ppm.}$$

$$Y_m = \frac{Y_1 + Y_2}{2} = \frac{29 + 40}{2} = 34,5$$

$$A = \frac{Y_m}{x_1} = \frac{34,5}{150} = 0,23$$

Con este valor de A y en la fig. 5.1. se obtiene

$$K = 0,97$$

$$E_1 = K \cdot C_1 = 0,97 \cdot 200 = 194 \text{ l.}$$

#### 2ª fase

$$C_2 = 8 \text{ l.} \quad S = 2 \quad x_1 = 29 \quad Y_1 = 15$$

Cantidad a electrolizar para  $Y_2 = 20$

$$Y_m = \frac{Y_1 + Y_2}{2} = \frac{15 + 20}{2} = 17,5$$

$$A = \frac{17,5}{29} = 0,603, \text{ en la fig. } K = 0,99$$

$$E_2 = K \cdot C_2 = 0,99 \cdot 8 = 7,9 \text{ l.}$$

#### 3ª fase

$$C_3 = 1,2 \text{ l} \quad S = 2 \quad x_1 = 15 \quad Y_1 = 8$$

Cantidad a electrolizar para  $Y_2 = 10$

$$Y_m = \frac{10 + 8}{2} = 9$$

$$A = \frac{9}{15} = 0,6 \quad K = 0,93$$

$$E_3 = K \cdot C_3 = 1,2 \cdot 0,93 = 1,1 \text{ l.}$$

#### 4ª fase

$$C_4 = 0,6 \text{ l} \quad S = 2 \quad x_1 = 8 \quad Y_1 = 4$$

Cantidad a electrolizar para  $Y_2 = 5$

$$Y_m = \frac{4 + 5}{2} = 4,5$$

$$A = \frac{4,5}{8} = 0,563 \quad K = 0,57$$

$$E_4 = 0,57 \cdot 0,6 = 0,34 \text{ l.}$$

#### 5.2.5.2. Alimentación mula.

##### 1ª fase

$$B = 0,23 \quad K = 1,33 \quad (\text{fig. 5.2.})$$

$$E_1 = 200 \cdot 1,33 = 266 \text{ l.}$$

##### 2ª fase

$$B = 0,603 \quad K = 1,4$$

$$E'_2 = 8 \cdot 1,4 = 11,2 \text{ l.}$$

### 3ª fase

$$B = 0,6 \quad K = 1,25$$

$$E'_3 = 1,2 \cdot 1,25 = 1,5 \text{ l.}$$

### 4ª fase

$$B = 0,563 \quad K = 0,66$$

$$E'_4 = 0,66 \cdot 0,6 = 0,396 \text{ l.}$$

De estos cálculos se deduce claramente la ventaja de la operación con alimentación nula y que a pesar de la operación con alimentación nula y que a pesar de trabajar con alimentación constante con una sola carga de la 4ª fase se obtiene más de los 250 cm<sup>3</sup>. propuestos.

Con arreglo a estas normas ha estado funcionando la instalación durante unos tres meses hasta obtener unos 300 cm<sup>3</sup>. de agua con un contenido en HDO de  $4 \pm 0,5$  ppm.

### 5.3. Preparación de una solución patrón.

Una vez que se disponga de esta agua pobre se plantea la preparación de un patrón y pueden tenerse dos soluciones: 1ª) Obtener una muestra de agua de 150 ppm. por mezcla. 2ª) Utilizar este agua como patrón.

### 5.3.1. Obtención de una muestra de 150 ppm.

#### por mezcla.

Con este agua se ha preparado una muestra patrón de 150 ppm., en la forma que sigue:

El quemado de la 4ª fase se ha mezclado con agua de 1600  $\pm$  20 ppm., también analizada mediante el flotador y con la técnica que indicamos anteriormente.

Se han preparado 250 cm<sup>3</sup>. de agua de 150 ppm., en la forma que sigue:

$$1600 x + 4 (250 - x) = 250 \cdot 150 \quad (a)$$

$$1600 x - 4 x = 37500 - 1000$$

$$x = \frac{36500}{1596} = 22,9 \text{ cm}^3 \text{ de } 1600 \text{ ppm.}$$

$$\text{y } 250 - 22,9 = 227,1 \text{ cm}^3 \text{ de agua de } 4 \text{ ppm.}$$

Las cantidades a mezclar se han determinado por pesada, con las precauciones convenientes.

#### 5.3.1.1. Cálculo del error de la solución patrón.

De la ecuación (a) se deduce

$$150 = \frac{1600^{(A)} \cdot 22,9 + 4 \cdot ^{(B)}227,1}{250}$$

Considerando que los errores de las pesadas son despreciables frente a los de las concentraciones, tendremos



$$\begin{aligned}
\varepsilon_{r150} &= \varepsilon_{r(A+B)} - \varepsilon_{r250} = \varepsilon_{r(A+B)} = \frac{\varepsilon_{aA} + \varepsilon_{aB}}{A + B} = \\
&= \frac{\varepsilon_{aA} + \varepsilon_{aB}}{A + B} = \frac{(\varepsilon_{r1600} + \varepsilon_{r22,9})A + (\varepsilon_{r4} + \varepsilon_{r227,1})B}{A + B} = \\
&= \frac{\varepsilon_{r1600} \cdot A + \varepsilon_{r4} \cdot B}{A + B} = \frac{\frac{30}{1600} \cdot 1600 \cdot 22,9 + \frac{1}{4} \cdot 4 \cdot 227,1}{37500} \\
&= \frac{30 \cdot 22,9 + 227,1}{37500} = \frac{697 + 227}{37500} = \frac{924}{37500} = 0,0246
\end{aligned}$$

$$\varepsilon_{a150} = 0,0246 \cdot 150 = 3,7$$

A la vista del valor del error se deduce que es mejor la utilización del agua pobre ( $\simeq 0$  ppm. HDO) como patrón.

### 5.3.2. Utilización del agua pobre como patrón.

En ambos casos se tiene la incertidumbre debida al  $O^{18}$ .

Este aspecto se estudia a continuación.

#### 5.3.2.1. El problema del $O^{18}$ .

Con objeto de mejorar el límite de error de la solución patrón, esto es, disminuir su error, y, continuando en la misma dirección de trabajo, se han preparado 2 l. de agua de  $4 \pm 0,5$  ppm. en  $D_2O$ , referida al agua de Madrid, para lo que ha sido necesario tener en funcionamiento las baterías electrolíticas cuatro meses más.

Este agua, convenientemente acondicionada según se ha indi-

cado con anterioridad, se ha vuelto a electrolizar con objeto de obtener un quemado con menos contenido de deuterio.

Se han tomado todas las precauciones ya mencionadas y el hidrógeno producido en la electrolisis se ha quemado estequiométricamente con el oxígeno obtenido simultáneamente en el mismo proceso.

El quemado dió una concentración de 157 ppm. por debajo del agua natural, es decir - 7 ppm. en  $D_2$ .

Este resultado junto con los trabajos de Dole y colab. nos confirmó que se había disminuido la concentración del quemado en  $O^{18}$  y que algo análogo podía haber sucedido en los quemados de la 1ª, 2ª 3ª y 4ª fases, a pesar de haber quemado con aportación de oxígeno de botella, procedente de la rectificación de aire. Es probable que haya un cierto enriquecimiento en  $O^{18}$  en el proceso de rectificación del aire líquido.

El mismo efecto, pero en sentido inverso podía suceder en la obtención de muestras de hidrógeno gaseoso, en la planta de obtención de agua pesada, que se obtienen quemando el gas con aire seco.

De aquí surgió la necesidad de normalizar en todas las muestras quemadas, el contenido de los mismos en  $O^{18}$ .

#### 5.3.2.2. Normalización del contenido en $O^{18}$ .

Dole y colaboradores demostraron que el contenido en  $O^{18}$  del oxígeno atmosférico era más alto que el del agua ordinaria (1), (2). En estos trabajos se obtuvieron diferencias de  $6,8 \pm 0,6 \text{ ‰}$ .

Otros varios investigadores han llegado a conclusiones idénticas, con parecidos resultados (3), (4), (5) y (6).

Esto hace que las muestras que se obtienen al quemar hidrógeno con aire seco, el agua producida tenga un contenido en  $O^{18}$  igual al del aire atmosférico, valor que puede falsear el resultado del análisis de deuterio.

Por otra parte Selwood, Traonstad, Johnston y otros investigadores (7), (8) y (9), han determinado el factor de separación del  $O^{18}$  en la electrolisis de agua y han dado como resultado aceptable el de  $1,008 \pm 0,002$ .

Esto hace que el oxígeno procedente de una electrolisis tenga un contenido en  $O^{18}$  inferior al del agua normal, con el consiguiente error al determinar el contenido en deuterio del agua producida con este oxígeno. Si suponemos que el factor de separación es el ya indicado 1,008 y una abundancia en el agua natural de 2000 ppm. en  $O^{18}$ , el agua procedente del quemado del  $H_2$  y  $O_2$  electrolitos tendría 1985 ppm. en  $O^{18}$ .

Cohn y Urey propusieron el uso de la reacción (10)



para determinar el contenido de un agua en  $\text{O}^{18}$ .

Siguiendo esta dirección se ha puesto a punto la técnica para normalizar el contenido en  $\text{O}^{18}$  de todas las muestras obtenidas mediante quemado con oxígeno, bien sea atmosférico ó de rectificación de aire líquido.

Para ello se hace pasar una corriente de  $\text{CO}_2$  procedente de una botella, con un caudal de unos 15 l/h, sobre 5 - 10  $\text{m}^3$  de la muestra, durante período de tiempo que oscilan entre las 10 y las 20 h.

Como no se conocía la procedencia de las distintas botellas de carbónico utilizadas, éste se ponía en contracorriente con agua del grifo en una columna de relleno de 1 m. de altura, se secaba a la salida en una trap con  $\text{CO}_2$  sólido y después de atravesar la muestra se volvía a secar en tres traps en serie. Al final de la operación se reúnen todas las fracciones para evitar variaciones en el contenido isotópico en  $\text{D}_2$  de la muestra original.

La acidez resultante del  $\text{CO}_2$  disuelto se eliminaba neutralizándola con  $\text{Na}_2\text{O}_2$  y destilando la muestra a sequedad.

El esquema del aparato es el que se indica en la figura

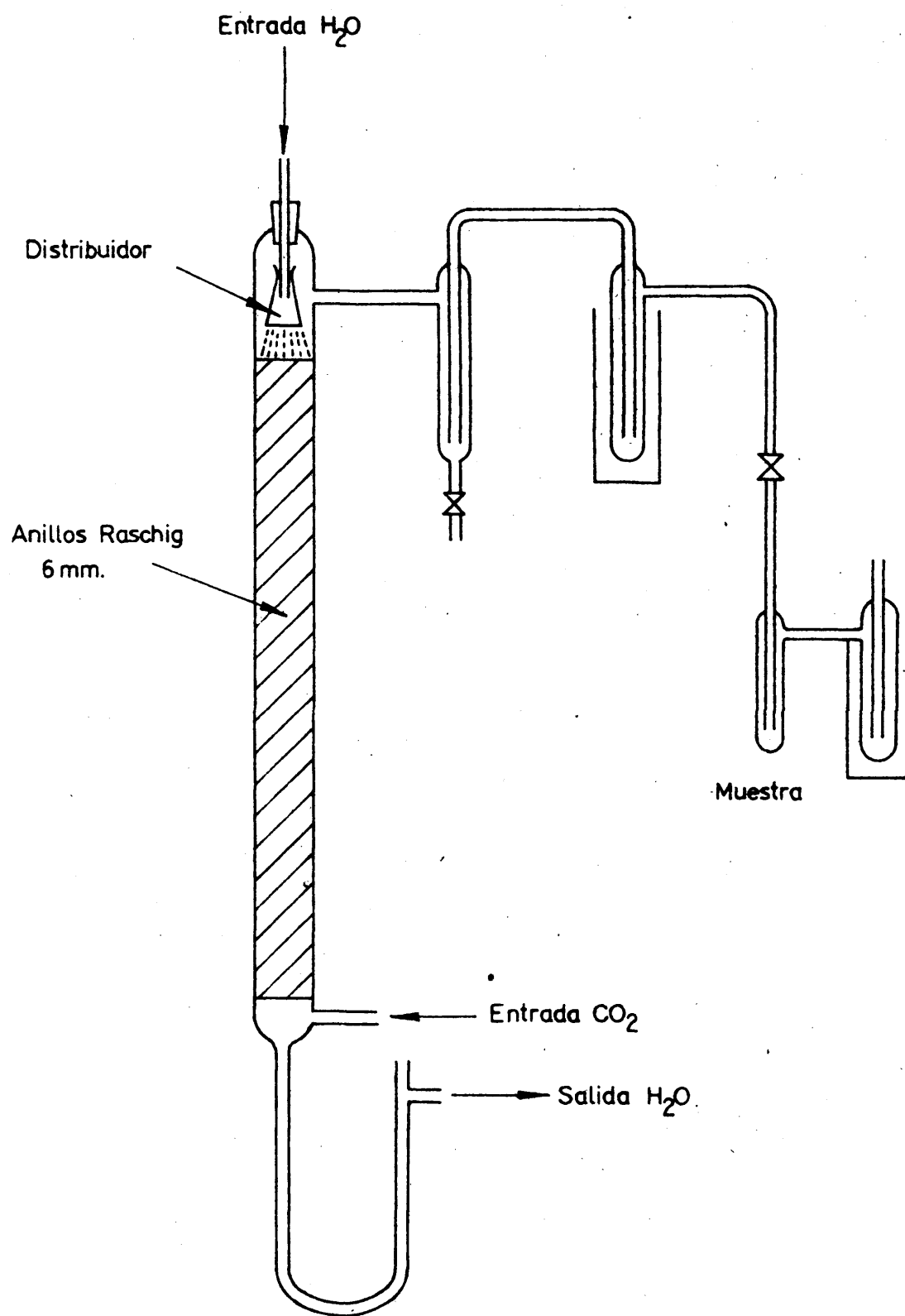


Fig. 5.11

Los resultados obtenidos son los que se indican en la siguiente tabla:

Muestra	Conc. sin normalizar (ppm)	Conc. $O^{18}$ normalizada (ppm)	Observaciones
1ª Fase	40 (1)	39 35	quemado con $O_2$ de botella.
2ª Fase	25 (2)	14 17	"
3ª Fase	9 (3)	--	"
4ª Fase	4	6 4 - 1	"
5ª Fase	- 7	- 3 0 (4) 1 4	quemado con su $O_2$ estequiom.
H2	170 (5)	105 (5) 95	quemado con aire seco
H1	135 (5)	84 (5) 76	"

- (1) media de un quemado de 200 l.
- (2) fig. 4.12, media de un quemado de 20 l.
- (3) fig. 4.8, media de un quemado de 3 l.
- (4) después de pasar  $CO_2$  durante 70 h.
- (5) valores medios de unas 25 muestras diferentes.

Todos estos análisis han sido realizados por el personal auxiliar que realizaba los análisis de rutina, de la planta de Sabiánigo, tardándose como término medio en cada uno unos 25 minutos y en la normalización del contenido en  $O^{18}$  unas 12 h por determinación.

Se han elegido estos valores, por ser más desfavorables para representar el error, ya que la dispersión que se obtiene al realizar el trabajo un técnico es bastante menor de la que indica la tabla.

Como puede apreciarse en la tabla anterior, los quemados con oxígeno de rectificación de aire líquido tienen una concentración ligeramente superior a la normal, los quemados con oxígeno atmosférico una concentración en  $O^{18}$  bastante superior a la normal (coincidiendo con los resultados de Dole), mientras que el quemado con  $O_2$  electrolítico presenta un contenido en  $O^{18}$  inferior al normal.

Después de esta serie de experiencias puede afirmarse que la indeterminación que se introduce en la densidad al normalizar el contenido en  $O^{18}$  en la muestra es superior, expresada en concentración de agua pesada a  $\pm 1$  ppm. Por ello aunque el método estudiado en el presente trabajo permite determinar variaciones de densidad de  $\pm 0,1\%$  ( $\pm 1$  ppm. en peso de  $O^{18}$  ó D) no se tiene este límite de error en forma absoluta ya que no se

puede conseguir con muestras de diferentes procedencias que la normalización se efectúe con un error inferior a 1 ppm. Este límite de error podemos darlo solamente en forma relativa si se trabaja siempre con muestra de la misma procedencia.



Dentro de la técnica de análisis de agua pesada por medio del flotador, se propone un nuevo método basado en los dos hechos siguientes:

a) Eliminar errores de apreciación en la lectura de la temperatura, que varia a lo largo de la determinación, mediante su inscripción sobre una pantalla en la que continuamente se proyecta la imagen del termómetro y su columna de mercurio.

b) Detectar el movimiento del flotador utilizando también un sistema óptico para proyectar su imagen con un aumento conveniente (100 veces). Cuando el fondo del depósito que contiene la muestra con el flotador, tiene una curvatura conveniente, se obtiene simultáneamente la imagen del flotador y la imagen de su imagen sobre dicho fondo. La existencia de estas dos imágenes permite el utilizar ambas como referencia del movimiento y por lo tanto se detecta así sobre una velocidad doble.

Por este motivo denominamos a esta técnica de trabajo el método de la doble imagen.

Para comparar este método con los existentes se inició la experimentación trabajando a 25 °C y se consiguieron resultados con errores máximos de  $\pm 6$  ppm. de D<sub>2</sub>O y media inferior a  $\pm 2$  ppm. En esta temperatura en la bibliografía solamente se encuentran

técnicas que utilicen el método del flotador que dan un límite de error comprendido entre 25 y 30 ppm. y con esta precisión es con la que hemos trabajado antes de poner a punto el método que proponemos.

De acuerdo con la variación de densidad del sistema  $H_2O - D_2O$  que prevee un aumento de sensibilidad del método cuando se baja la temperatura, se realizaron experiencias a  $10^{\circ}C$  y  $6^{\circ}C$ . Los límites de error que se obtienen en estas zonas de trabajo son de  $\pm 1$  y  $\pm 0,5$  ppm. Estos valores son del orden de los que se obtienen trabajando a  $4 - 5^{\circ}C$ . por el método del flotador de velocidad nula que exige un tiempo mayor para realizar la determinación.

En la técnica de trabajo se intercalan dos muestras desconocidas entre tres de agua natural. La determinación se admite como buena si la variación de densidad del flotador en las tres medidas con agua natural se encuentra sobre una línea recta.

En espectrografía de masas ó con el método del flotador de velocidad nula también es necesario operar con el mismo número de muestras de referencia cuando se quiere obtener una precisión del orden de la indicada.

El límite de error del método se multiplica por 2 ó 3 en el caso de que las medidas se efectúen por personal auxiliar de laboratorio y no por un técnico. Hemos considerado este aspecto de interés porque el método ha de emplearse en el trabajo de rutina en el con-

trol de una instalación industrial.

En el intervalo de temperaturas en que se ha experimentado la temperatura de  $10 - 12^{\circ}\text{C}$ , es la que se considera óptima desde el punto de vista de límite de error y rapidez de medida. No obstante ha de ponerse de manifiesto el hecho de que la mejora sustancial del método de dos imágenes se obtiene a  $25 - 30^{\circ}\text{C}$ . ya que en este intervalo se puede improvisar fácilmente un equipo de medida.

Como el agua natural presenta variaciones en su concentración, según su procedencia que son superiores a  $\pm 1$  ppm. se ha intentado preparar un patrón de concentración conocida. Para ello se ha montado una cascada de electrolisis de agua y quemado del  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  producidos con el fin de obtener un agua de concentración en  $\text{D}_2\text{O}$  inferior a 1 ppm.

Conseguida agua de estas características, ha surgido (de acuerdo con la bibliografía) el problema del  $\text{O}^{18}$ . Después de normalizar el contenido de  $\text{O}^{18}$  en todas las muestras se introduce una indeterminación, que expresada en concentración de agua pesada es superior a  $\pm 1$  ppm. Esta indeterminación no hemos podido mejorarla y por tanto aunque el método que se estudia permite determinar variaciones en la densidad de  $\pm 0,1$  ( $\pm 1$  ppm. de  $\text{O}^{18}$  6 D) no se tiene este límite de error en forma absoluta con muestras de diferente procedencia. Este límite de error se puede dar en forma relativa si se trabaja siempre con muestras de la misma procedencia.

# BIBLIOGRAFIA

## Capítulo 2.1.

1. H. C. Urey; F. G. Brickwedde y G. M. Murphy. Phys. Rev. 40. 1. (1932).
2. W. Bleakney. Phys. Rev. 40. 496 (1932); 41. 32. (1932).
3. H. C. Urey y G. K. Teal. Revs. Modern Phys. 7. 34 (1935)
4. F. W. Aston. Mass spectra and isotopes. Longsman, Green and Co. New York 1942.
5. A. O. C. Nier. Rev. Sci. Instruments 11. 212. (1940).
6. I. Kirshenbaum. Physical properties and analysis of heavy water. Chapter 3 págs. 69 y sgs.
7. E. W. Washburn y H. C. Urey Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. 496 (1932). 18.
8. J. A. M. van Liempt. Rev. Trav. Chim. 50. 343. (1931).
9. J. Graff and coworkers, as reported by F. J. Brooks in Trail Report 63. Aug. 28. 1944.
10. H. L. Jonhston. SAM Report 2XR-35. March 1943.
11. G. H. Walden. SAM Report 100XR-1638 Jeily 1. 1942.
12. C. L. Brower and A. K. Redkay. Esso Laboratories Standart Oil Company of Louisiana Report. S-108. Dec. 16. 1942.
13. A. Forkas. Trans. Faraday. Soc. 32.413. (1936).
14. R. H. Crist. SAM Report A-1222. Feb. 23. (1943).
15. J. S. Smith, C. A. Hutchinson Sr. y C. M. Judson. SAM Report A-575. Mar. 23. (1943).

16. G.G. Joris SAM Report 100XR-382. Mar. 23. (1943).
17. R.H. Crist and I. Kirshenbaum. SAM Report A-1223. Jan. 9. (1944)

### Capítulo 2.2.

1. K. Stokland, Kgl. Norske. Videnstrab. Selskabs Forth. 10. No. 39. 145 (1937). Chem. Abstracts 32 . 6121. (1938).
2. D.B. Luten Jr. Phys. Rev. 45. 161 (1934)
3. G.N. Lewis y D.B. Luten Jr. J. Am. Chem. Soc. 55. 5061 (1933).
4. R.H. Crist, G.M. Murphy y M.C. Urey. J. Chem. Phys. 2. 112. (1934).
5. I. Kirshenbaum. SAM Report A-723. August 1942.
6. G.H. Walden. SAM Report 2XR-50. Sept. 29. 1942.
7. C.L. Brown y A.K. Redcay. Esso Laboratories of the Standard Oil Co. of Louisiana Report N-1790. Rec 1942.

### Capítulo 2.3.

1. A. Farkas y L. Farkas. Proc. Roy. Soc. London. A.144.467 (1934); A.146.167 (1934).
2. A. Farkas. "Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen" Cambridge University Press. London 1935.
3. W.C. Newell, R.M. Purcell, M.S. Gregory y M.J.T. Ellingham. Nature 137. 69. (1936)
4. R. Burstein. Acta Physicochem. U.R.S.S. 6.815. (1937).
5. G.R. Cleno y Sivan. J. Chem. Soc. 370 (1942)

#### Capítulo 2.4.

1. H.C. Urey, F.G. Brichwedde y G.M. Murphy. Phys. Rev. 40. 1. (1932).
2. F. Tomkins, M. Fred. Metallurgical Project Report CC-2467 December 1944.
3. W.S. Benedict, K. Morikawa, R.B. Burnes y H.S. Taylor J. Chem. Phys. 5. 1. (1937).
4. J.S. Jungers y H.S. Taylor. J. Chem. Phys. 2. 373 (1934).
5. P.I. Bowman, W.S. Benedict y H.S. Taylor J. Am. Chem. Soc. 57. 960 (1935).
6. G.B. Kistiakowsky y R.L. Tichenor. J. Am. Chem. Soc. 64. 2302 (1942).
7. J. Gaunt. AERE C/R 1656 Harwell (1956)
8. J. Gaunt. The analyst. 79. 580. (1954).
9. J. Gaunt. J. Sci. Inst. 31. 315. (1954).

#### Capítulo 2.5.

1. K.V. Vladimirsky; M.V. Katz; B.M. Stasyevich. 1<sup>a</sup> Conf. Intern. Ginebra 8. 489 (1955)

#### Capítulo 2.6.1.

1. E.W. Worhburn, E.R. Smith. J. Research Natl. Bur. Standards. 12. 305. (1934).
2. L. Silvermaun, W. Gossen. N.A.A. Report S R 236 (1935).
3. B. Brigoli, Energie Nucleare 4. 483. (1957).

### Capítulo 2.6.2.

1. E. Vogt. y W.F. Hamilton.
2. K. Fenger - Eriksen; A. Kragh y H. Ussing. Biochem. J. 30. 1264 (1936)
3. S. Keston; D. Rittenberg y R. Schoenheimer. J. Biol. Chem. 122. 227 (1937).
4. F.S. Fetcher. Ind. Eng. Chem. Anat. Ed. 16. 412 (1944).
5. I. Kirshenbaum. Physical properties of heavy water pág. 339.

### Capítulo 3.

1. N. Reggiani y G. Pisati. Rend. Reale Accad. Nazl Lincei (4) 6, I: 99 (1890).
2. Nansen. The Norwegian North Polar Expedition. Scientific Results. Vol. III. Rt 10. p 78.
3. A.W. Warrington Phil. Mag. (5). 48 : 498 (1890).
4. A.B. Lamb y R.E. Lee. J. Am. Chem. Soc. 35 : 1666 (1913).
5. T.W. Richards y J.W. Shipley. J. Am. Chem. Soc. 34 : 599 (1912).
6. T.W. Richards y J.W. Shipley. J. Am. Chem. Soc. 36 : 1 (1914).
7. T.W. Richards y G.W. Harris. J. Am. Chem. Soc. 38 : 100 (1916).
8. G.N. Lewis y R.T. Mac Donald. J. Phys. Chem. 1. 341 (1933).

9. H.J. Emeleus, F.W. James, A. King, T.G. Pearson, R.H. Purcell y H.V.A. Briscoe. J. Chem. Soc. 1207 (1934).
10. J.S. Anderson, R.H. Purcell. T.G. Pearson, A. King, F.W. James, H.J. Emeleus y H.V.A. Briscoe. J. Chem. Soc. 1492 (1937).
11. M. Dole. J. Phys. Chem. 2. 337 (1934).
12. R.J. Voskuyl, H. Davis y L.P. Saxer. SAM Report A-727 June 5. 1943.
13. H.S. Mckower. Trail Report. Apr. 18. 1944.
14. M. Dole. R.L. Burwell Jr. R.J. Voskuyl y W.E. Roake SAM Report A-359. New. 4. 1942.
15. L.A. Sapirstein; J. Lab. Clin. Med. 35. 793 (1950).
16. E. Cerrai; C. Marchetti y M. Silvestri. Nuevo Cimento 9. 530. (1952).
17. E. Cerrai; C. Marchetti y M. Silvestri CISE. Nº 31 (1952).
18. B. Brigoli; E. Cerrai y M. Silvestri. Energia Nucleare 4. 43 (1957).
19. B. Brigoli; E. Cerrai y M. Silvestri. J. Sci. Instr. 34. 292. (1957).
20. N. Adorni; B. Brigoli y M. Silvestri. Energia Nucleare 4. 315 (1957).
21. I. Kirshenbaum. Physical properties and analysis of heavy water. págs. 271 y sgs.



#### Capítulo 4.

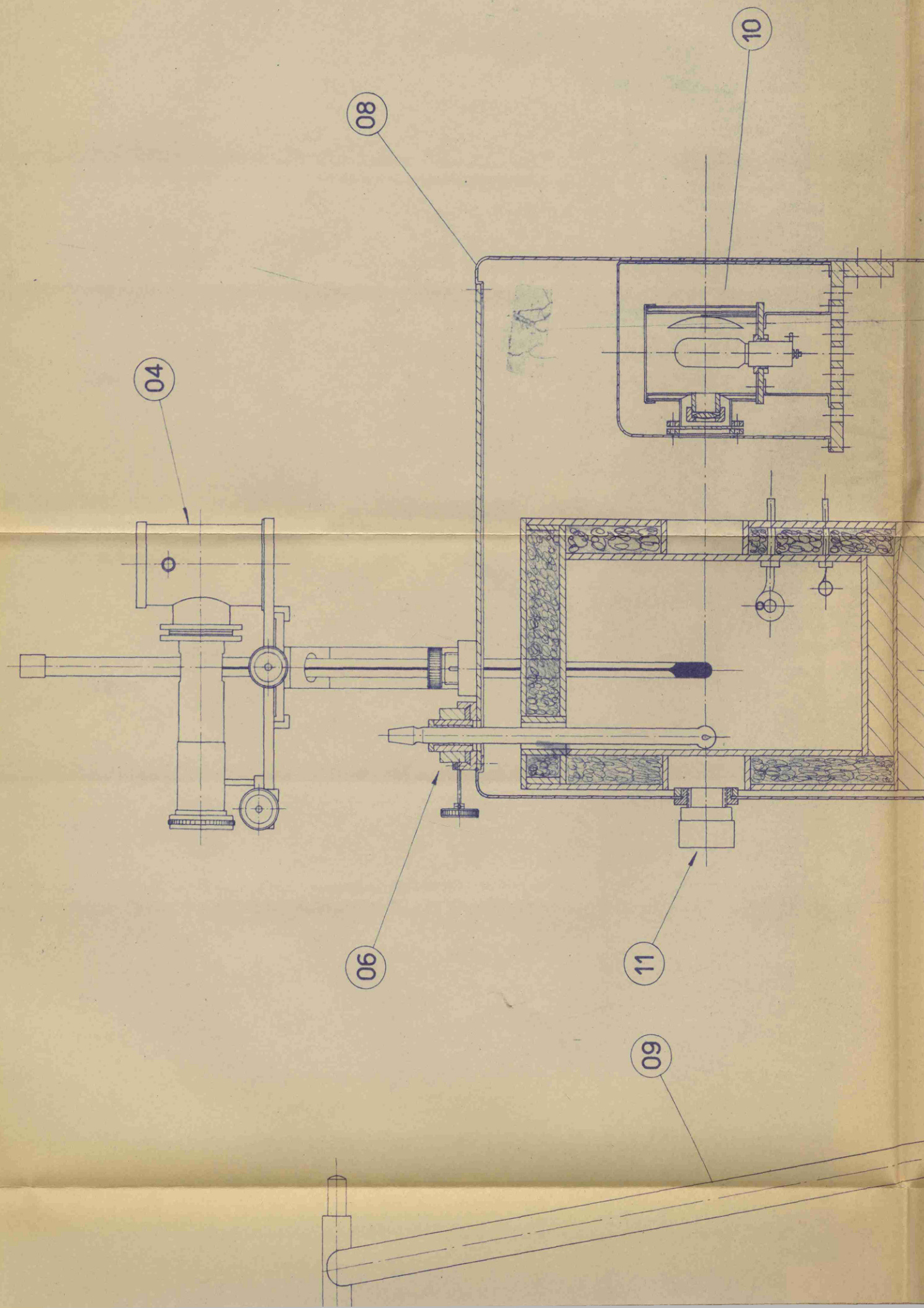
1. I. Kirshenbaum. Physical properties and analysis of heavy water. pág. 292 (1951).
2. E. Cerrai; C. Marchetti y M. Silvestri. CISE 31. (1952).
3. B. Brigoli; E. Cerrai y M. Silvestri. Energia Nucleare. 4. 314 (1947).
4. P. Baerschi y M. Thürkuf. Helv. Chim. Acta 42. 282-293 (1959).
5. I.H. Perry. Chemical Engineer's Handbook. pág. 175 (1950).

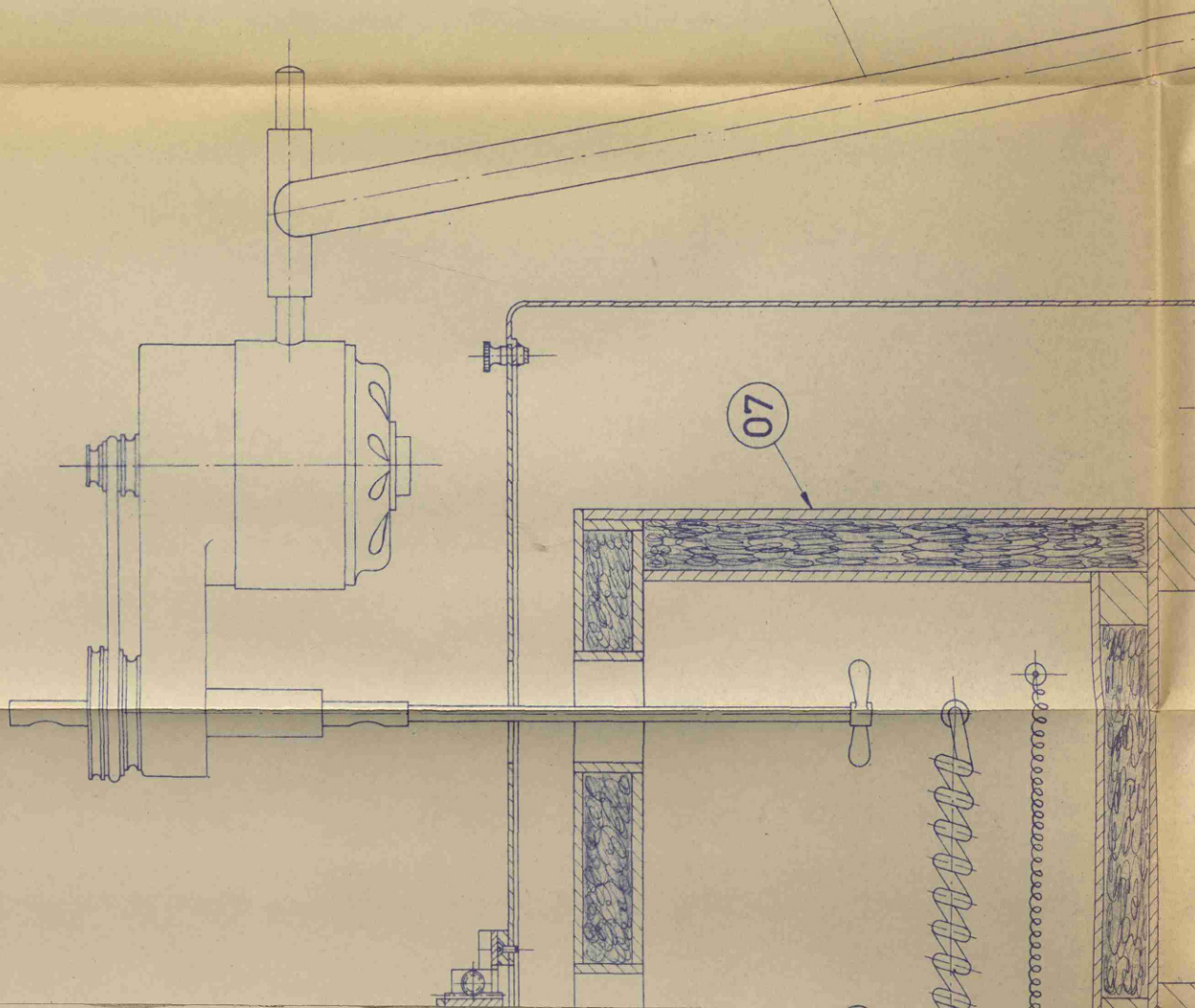
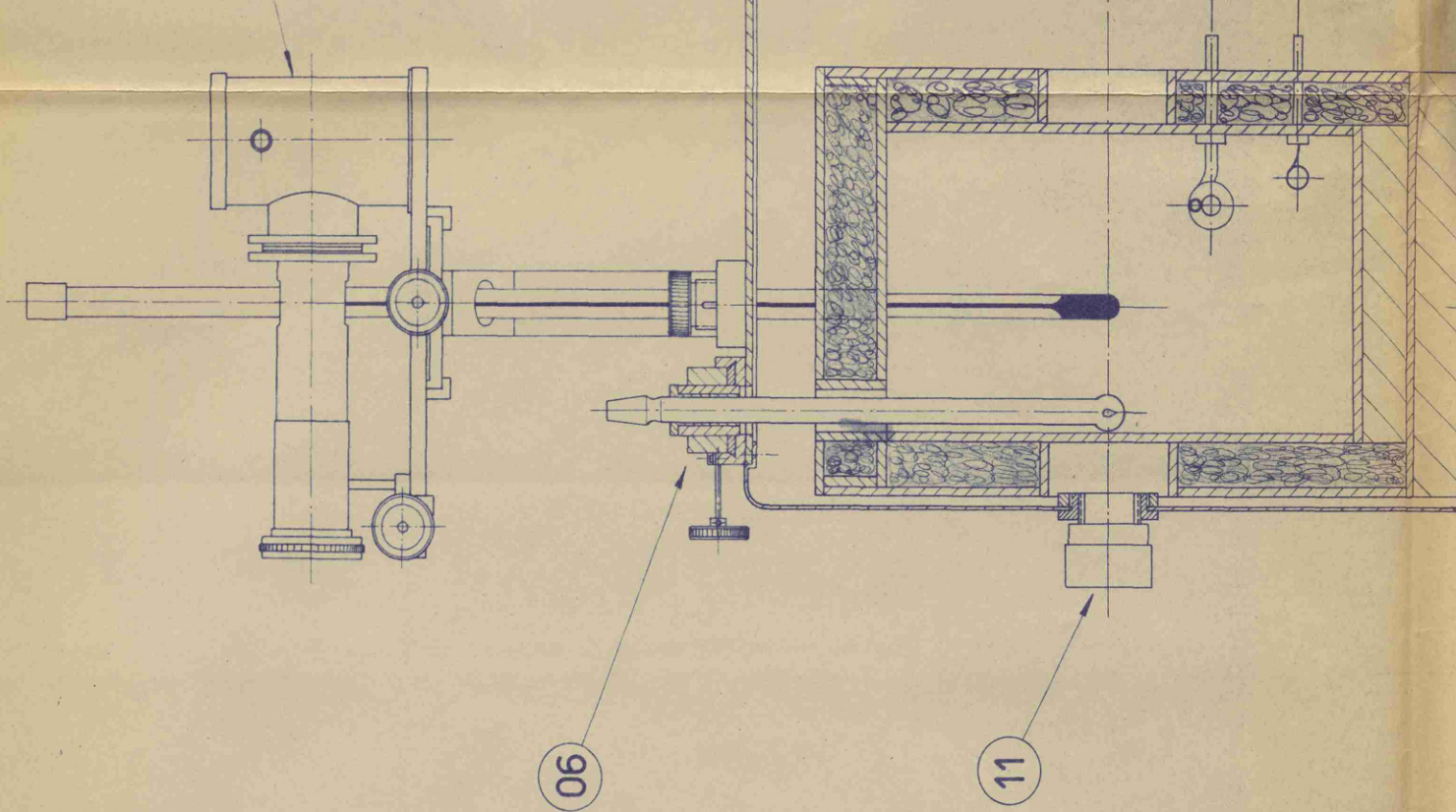
#### Capítulo 5.

1. M. Dole y R.L. Slobod. J. Am. Chem. Soc. 62. 471 (1940).
2. M. Dole, G.A. Lone y otros Geochim et Cosmochim. Acta 6. 65 (1954).
3. C.H. Green y R.J. Voskuyl. J. Am. Chem. Soc. 1342 (1939).
4. C.H. Green y R.J. Voskuyl. J. Am. Chem. Soc. 56. 1649. (1934).
5. K. Neumann y G. Tohmfor Z. physik. Chem. A176. 226 (1936).
6. E.S. Gilfillan Jr. J. Am. Chem. Soc. 56. 406. (1934).
7. H.L. Johnston J. Am. Chem. Soc. 57. 484. 2737 (1935).
8. L. Tronstad y J. Brun. Trans. Faraday Soc. 34. 766 (1938).
9. P.W. Selwood, H. S. Taylor y otros J. Am. Chem. Soc. 57. 642 (1935).
10. M. Colm y H.C. Urey. J. Am. Chem. Soc. 60. 679 (1938).

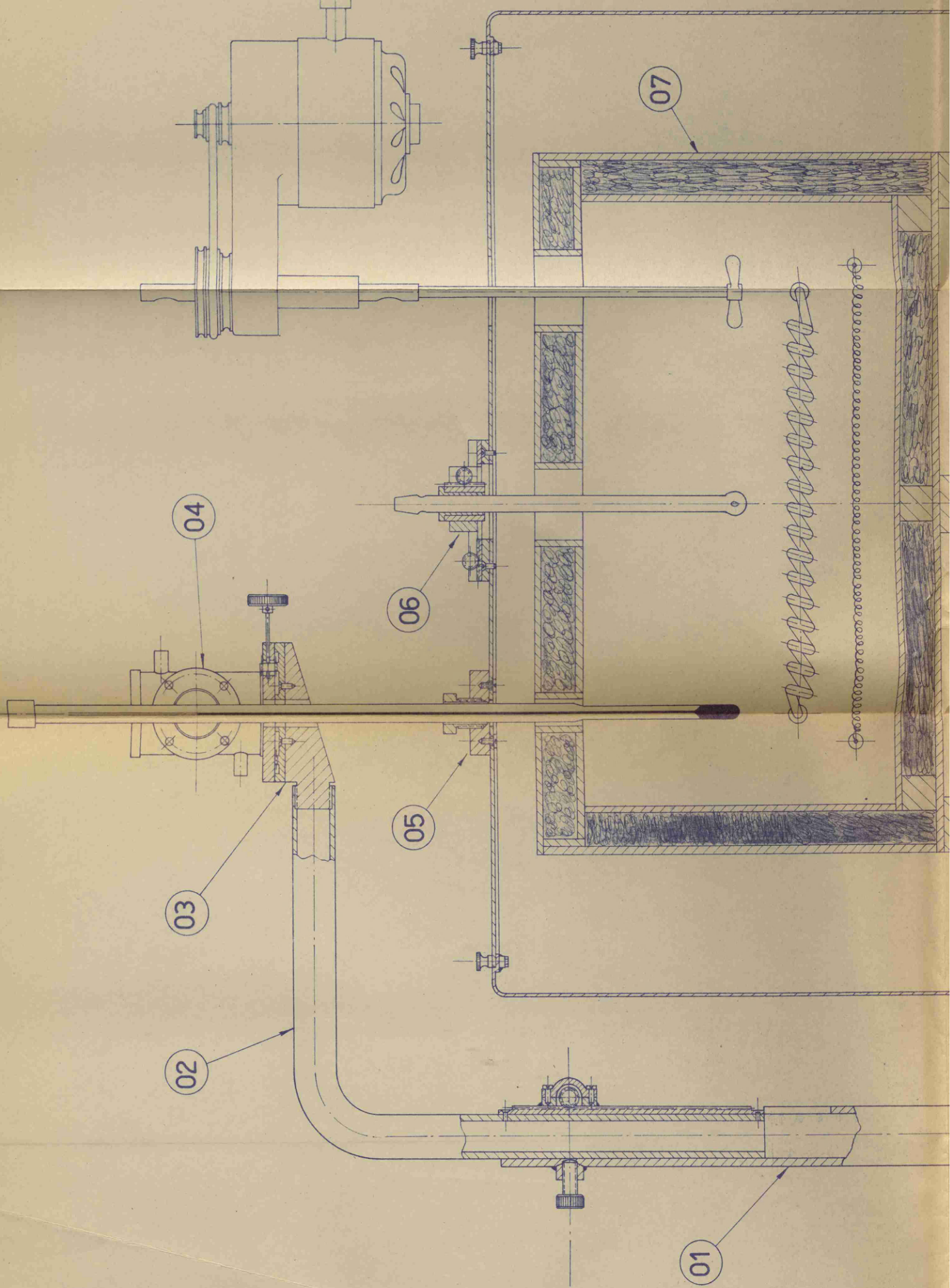
## 8. Apendice

**Subconjuntos del aparato del flotador con doble  
imagen.**



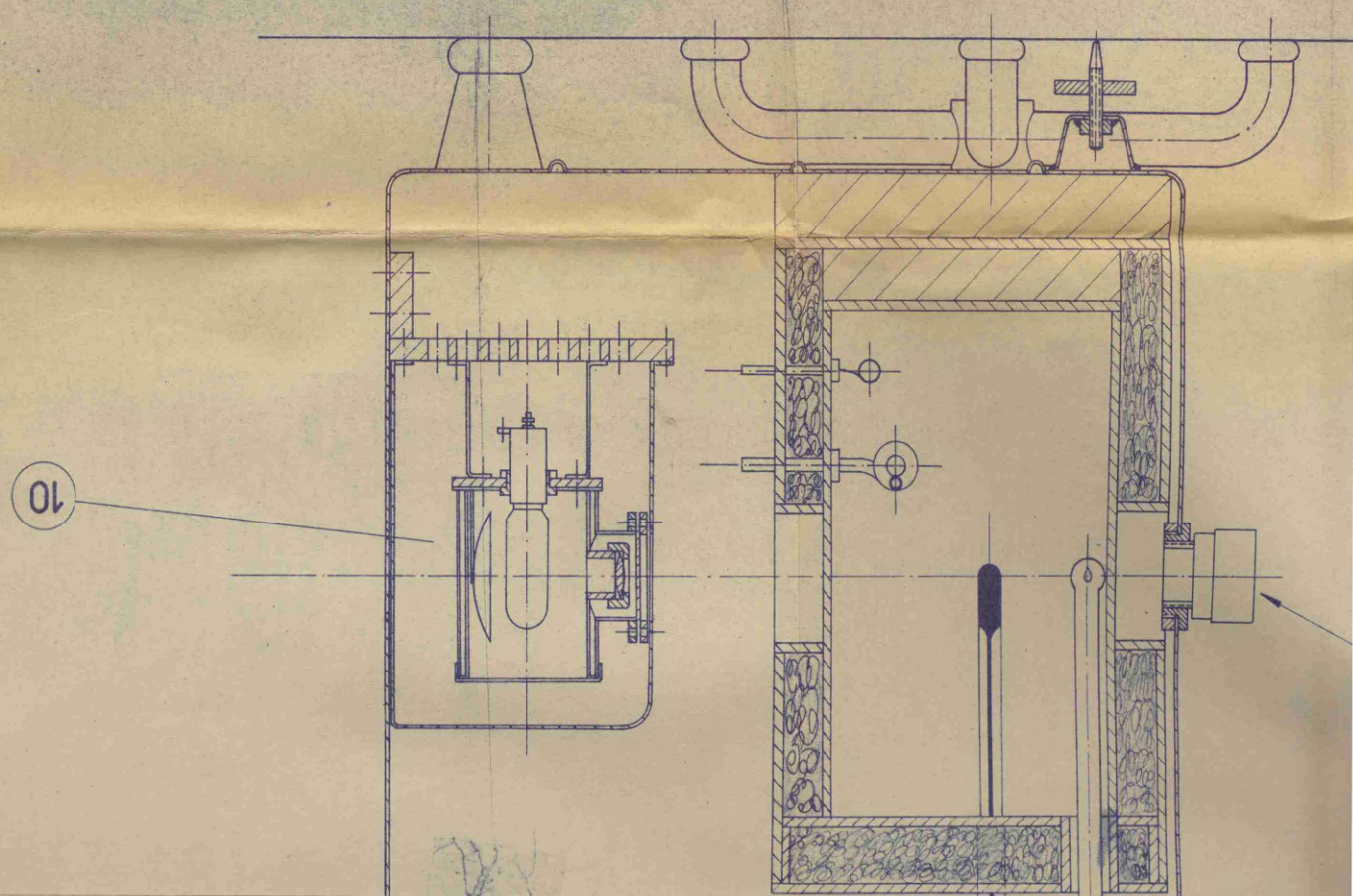








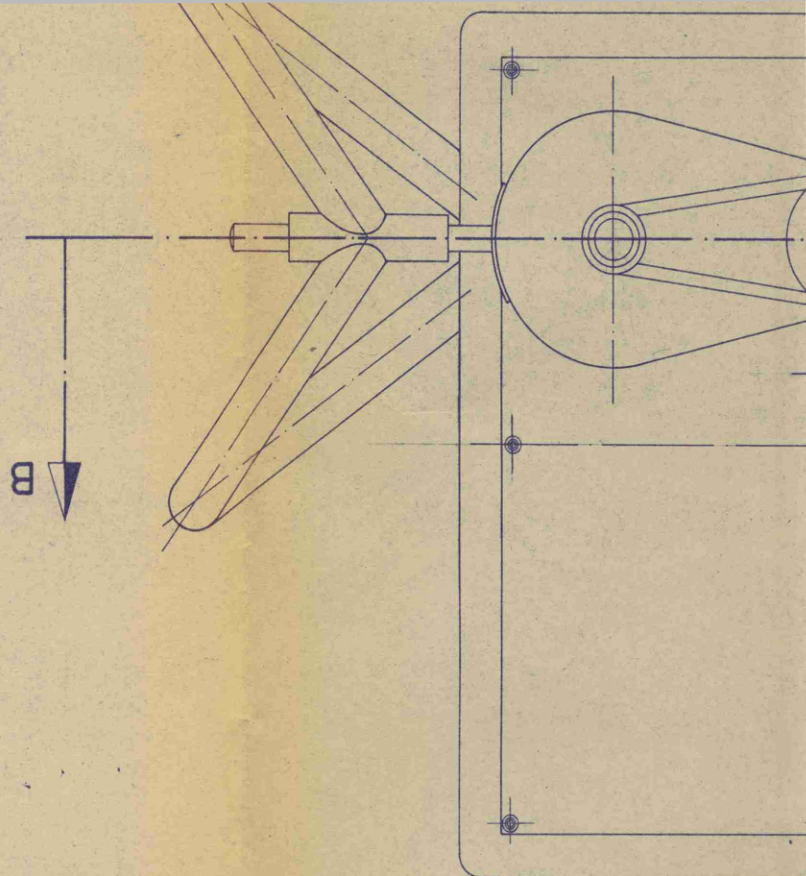
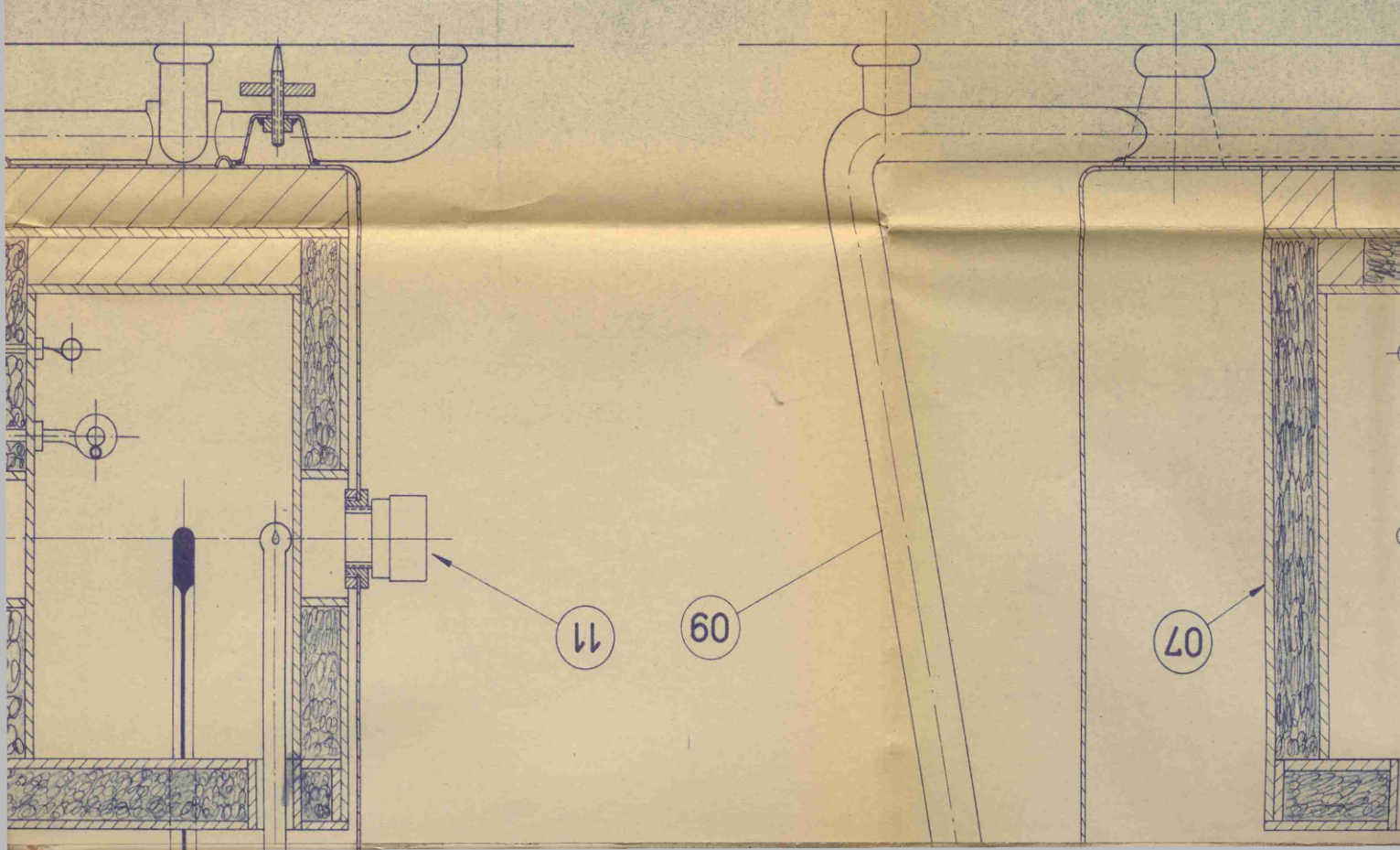
Vista lateral.- Sección por C-D



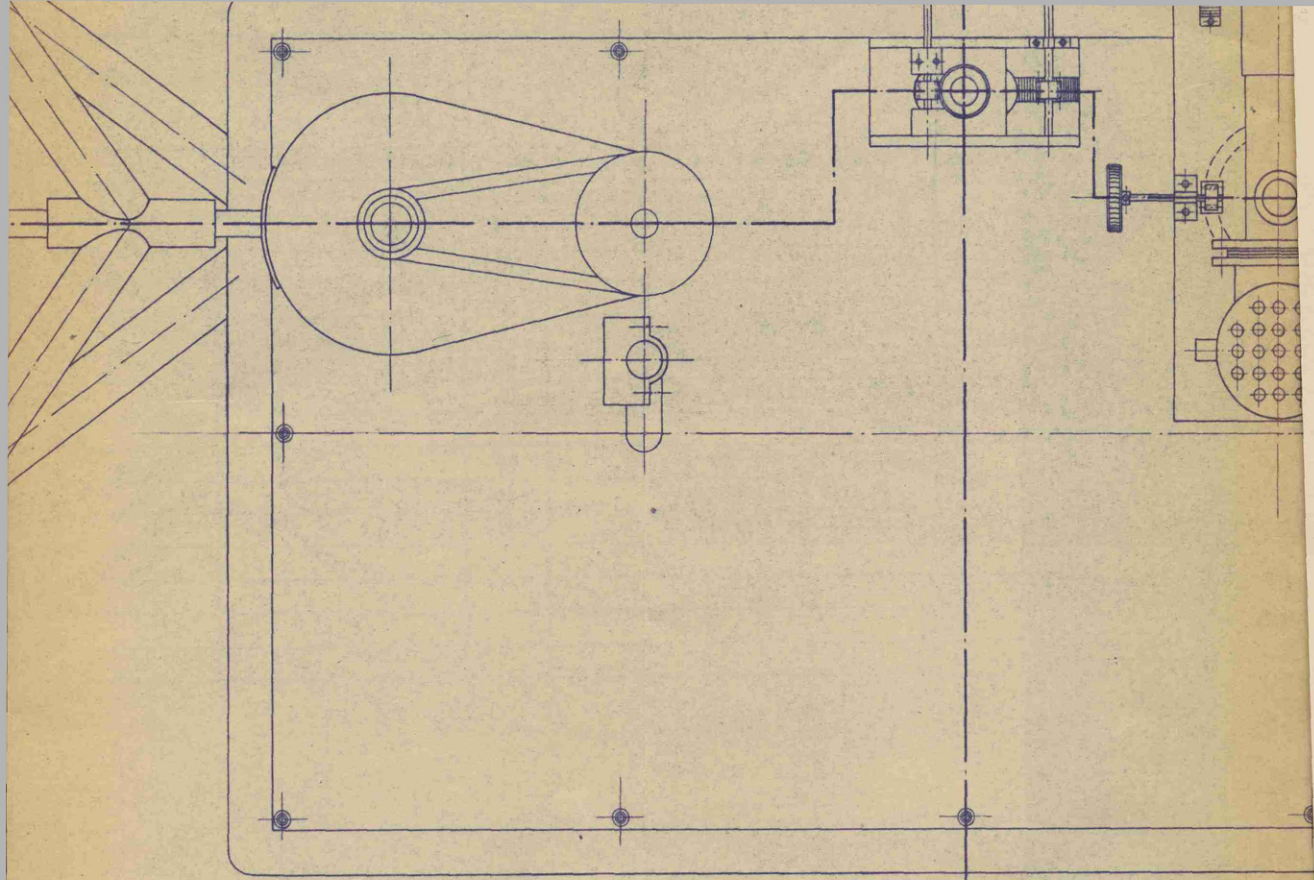
Dibujado		14-1-61		Calado	
J. E. N.					
Cantidad		Denominación y Observaciones		Marca	
		Objetivo del flotador		11	
		Proyector del flotador		10	
		Soprote del agitador		09	
		Caja		08	
		Caja termostato		07	
		Soprote del tubo muestra		06	
		Soprote del termómetro		05	
		Proyector		04	
		Plataforma		03	
		Brazo movil		02	
		Soprote del proyector del termómetro		01	



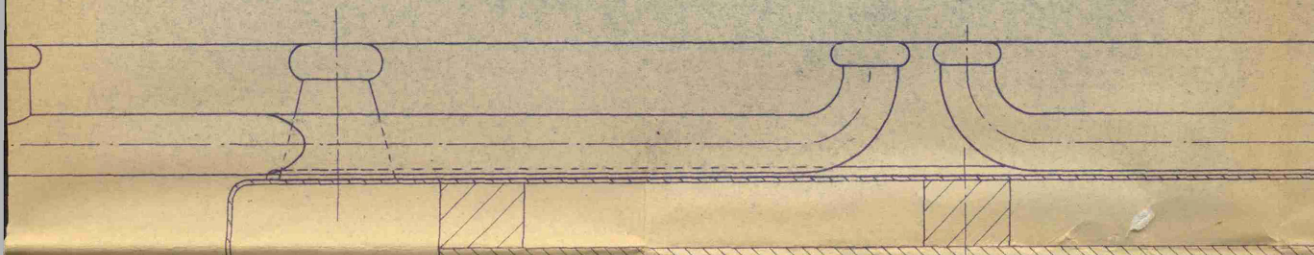
Vista lateral.



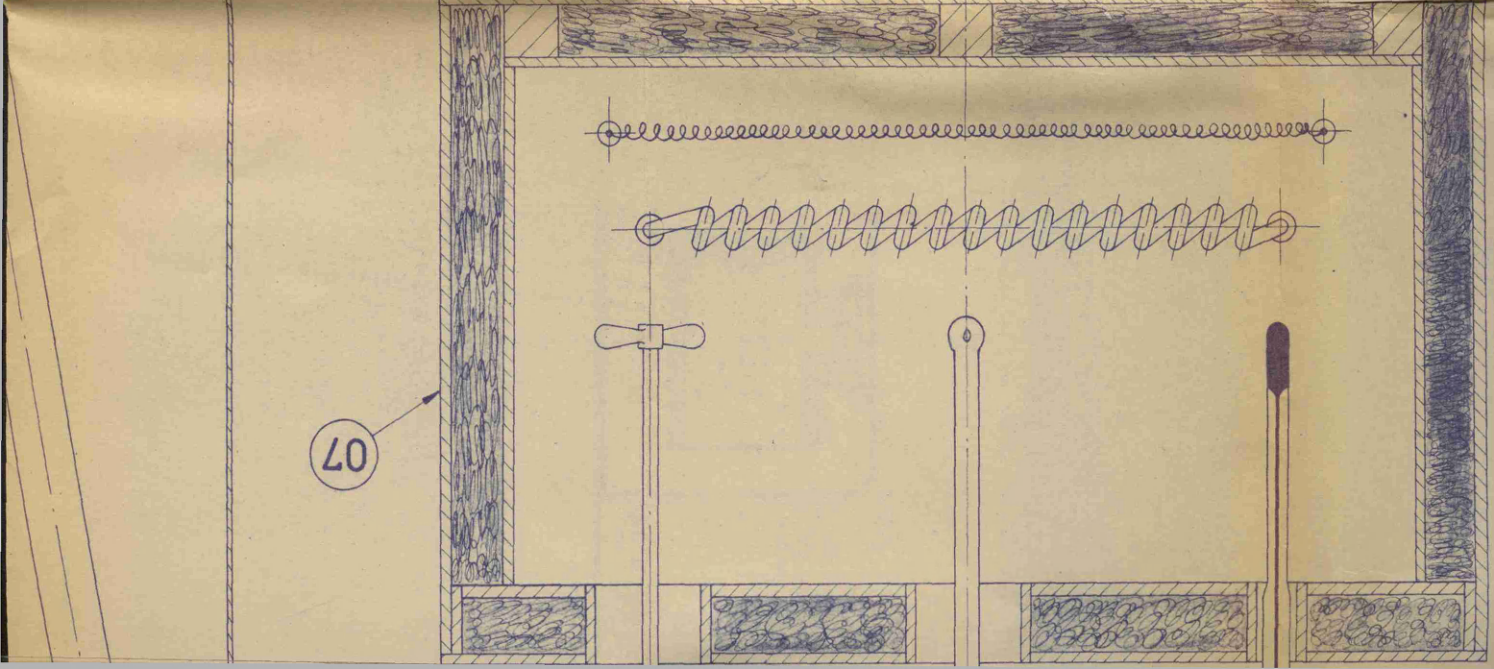




10

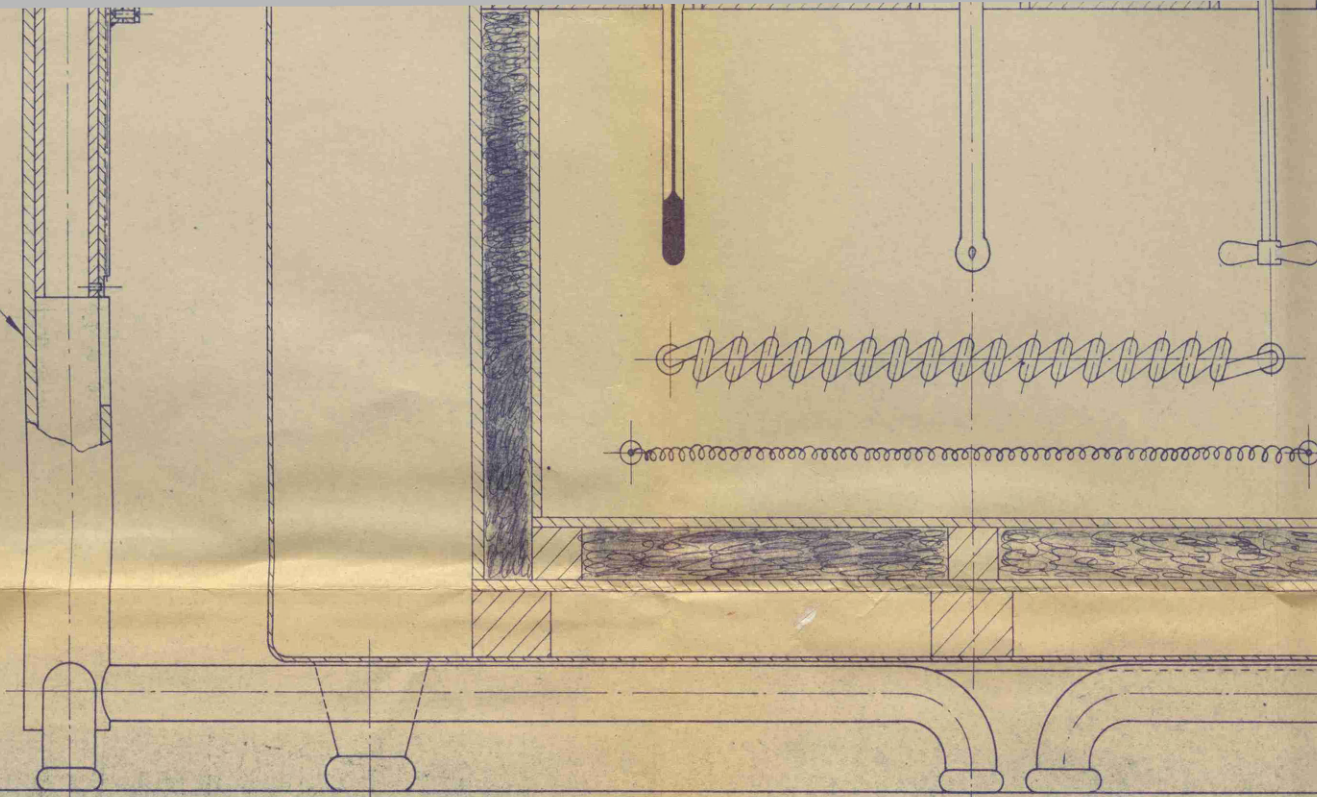


07



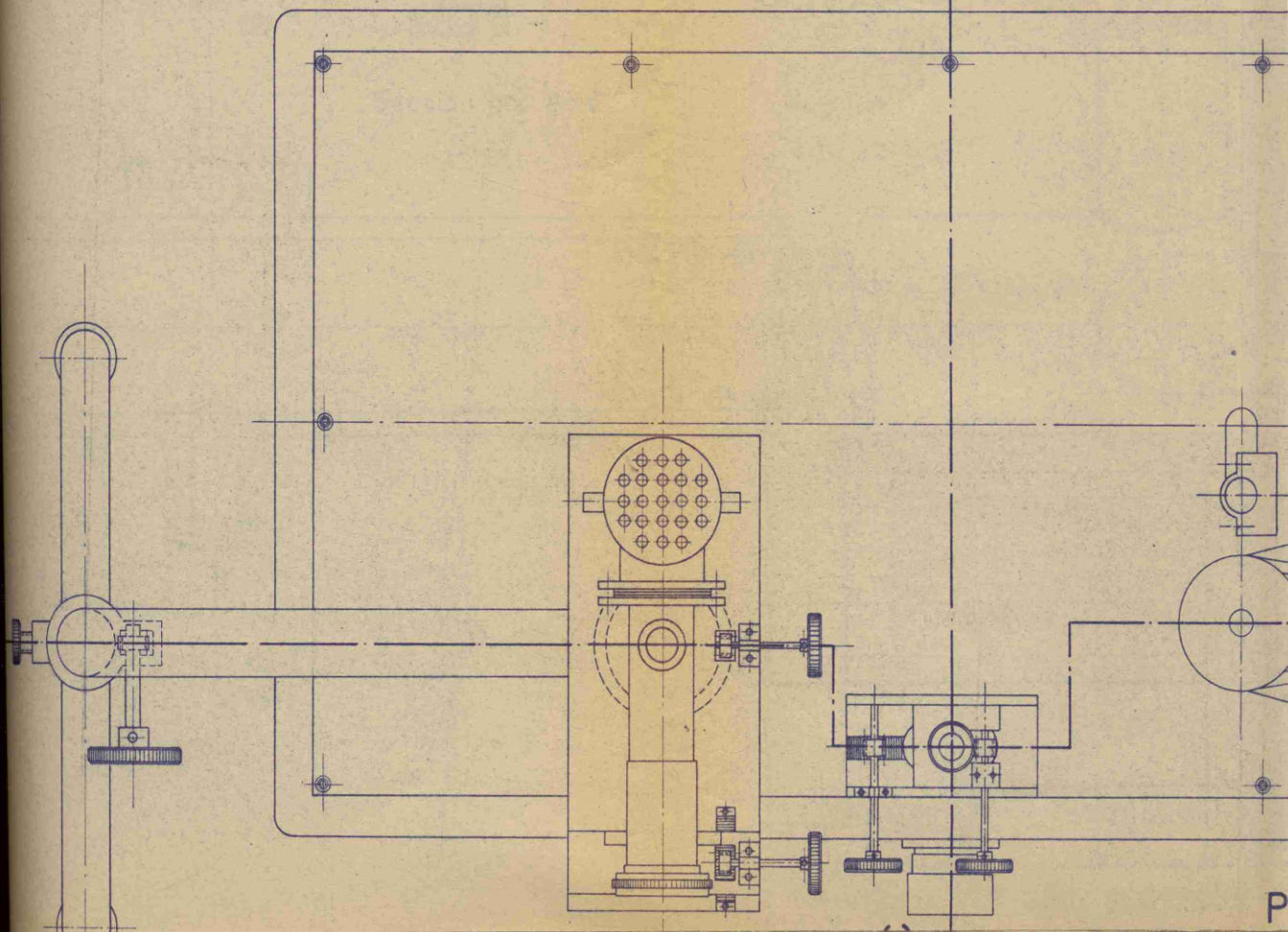


01



ALZADO - Sección por A-B

DA

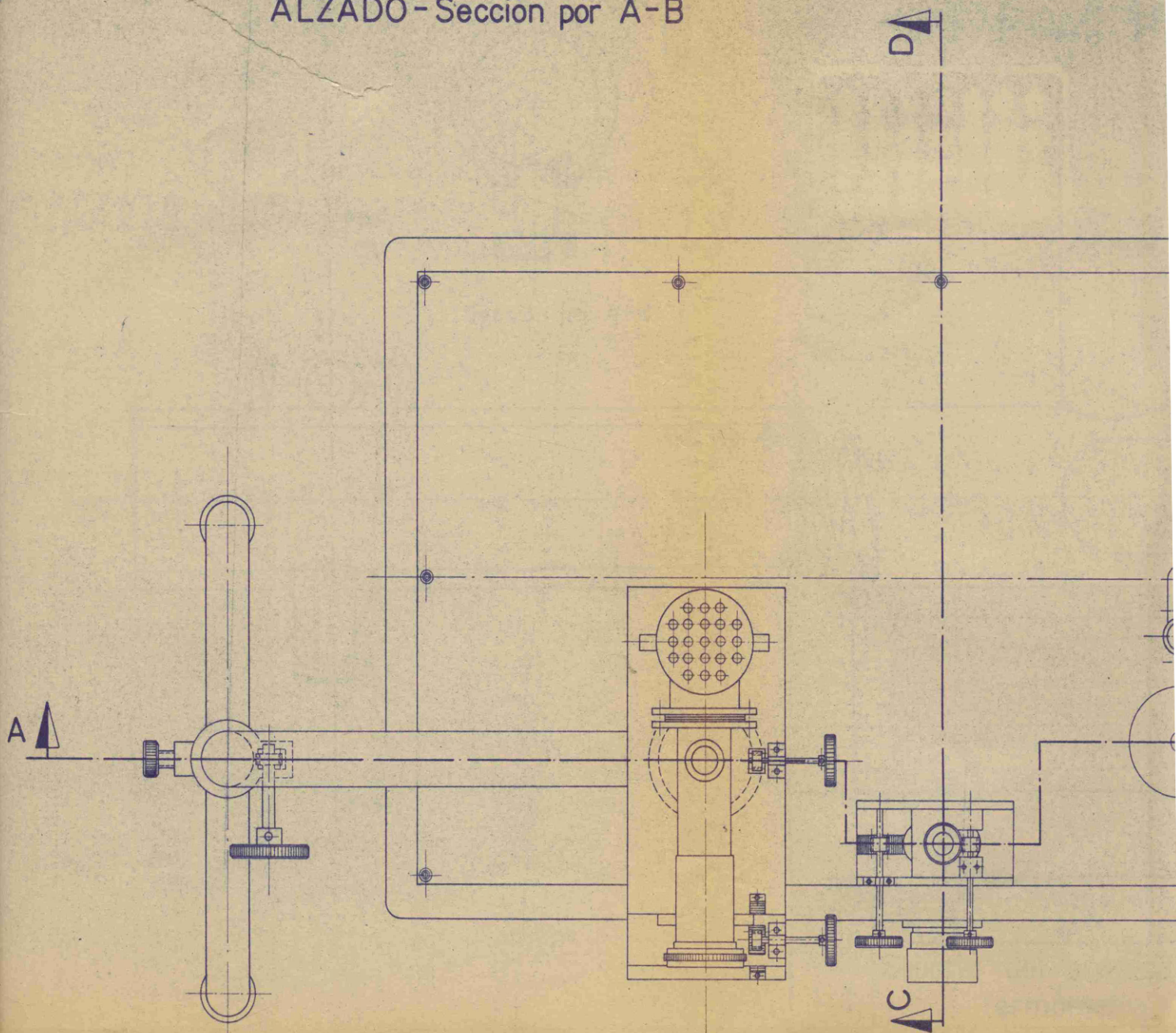


P



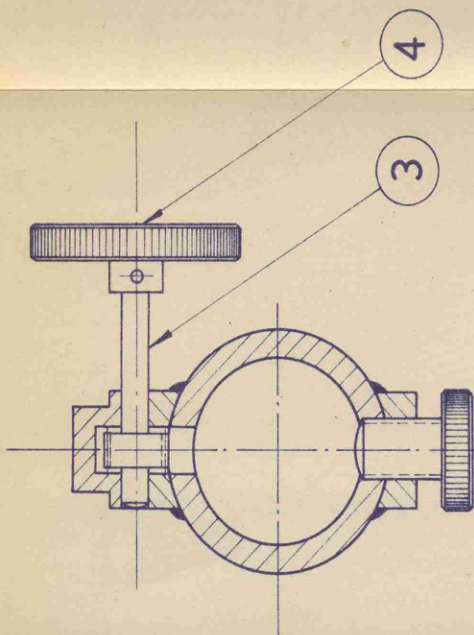
01

ALZADO - Sección por A-B

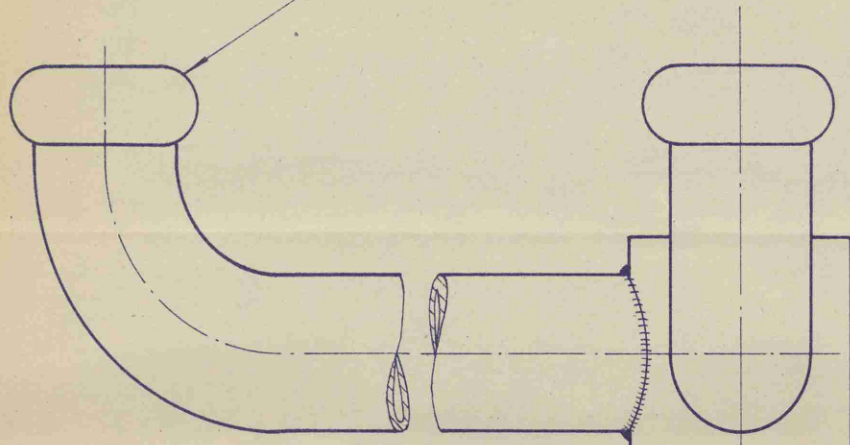








Sección por A-B



3	Taco	7	Goma
4	Tornillo cilíndrico M3x10	6	Ac.F-311
1	Tapa	5	Ac.F4
1	Volante	4	Ebonita
1	Piñón	3	Ac.F-311 TempLyrev. 600
1	Tornillo moleteado	2	Ac.F-311
1	Trípode	1	Tubo Ac.estirado 1 1/4"
	Denominación u Observaciones	Marca	Material u Amenazas

Diseñado  
Calificado  
Comprobado

*Benítez*

J. E. N.  
Sección: MODERADO

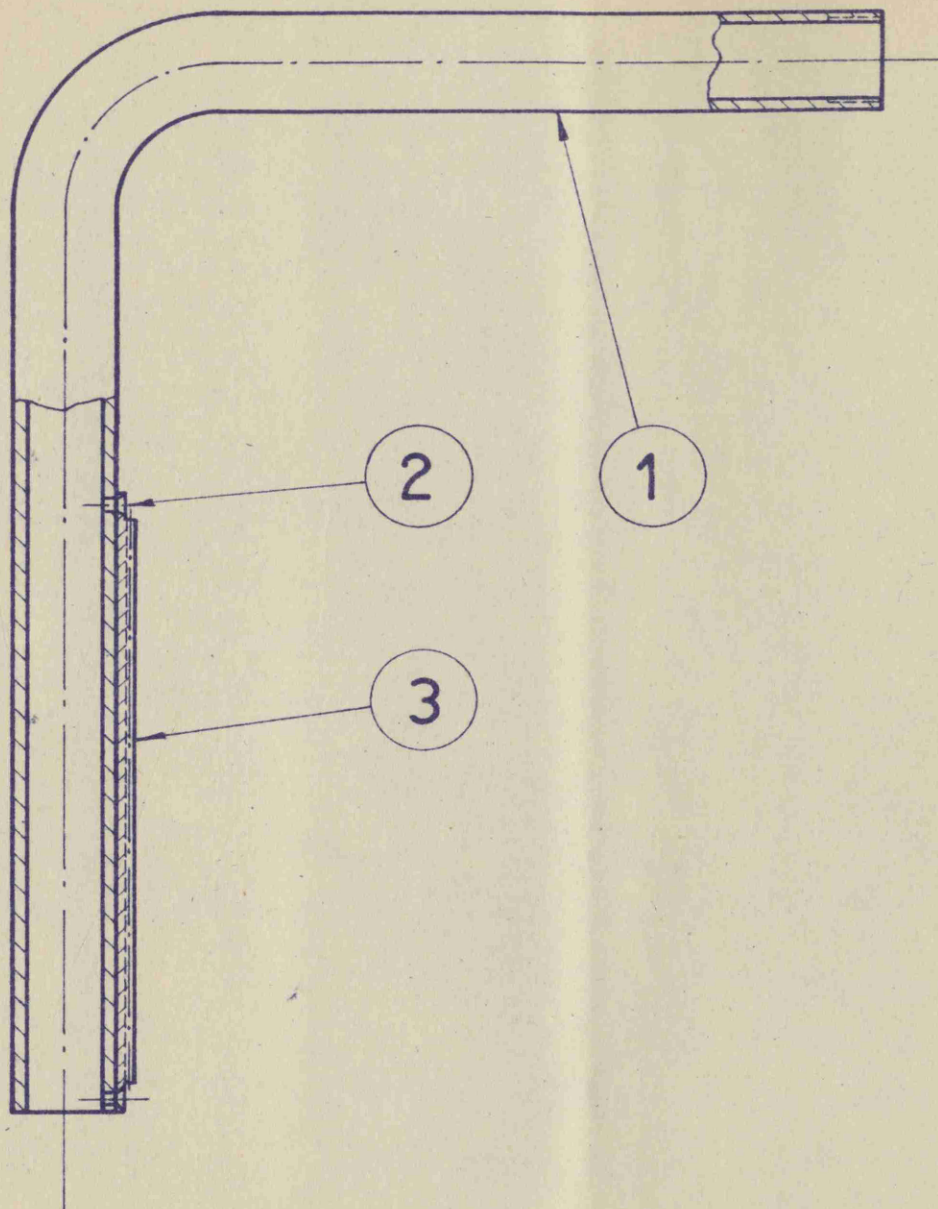
Soporte del proyector del  
termómetro

Sub-con  
N. 11.204

Escala:  
1:1

Anula al:





1	Cremallera	3	Ac. F-311	
2	Tornillo avellanado M3 x 8	2	DIN 87 Ac. F-311	
1	Brazo	1	Tubo Ac. estirado	
Cambios	Denominación y Observaciones	Marca	Material y dimensiones	Fecha

## Sub-conjunto

Dibujado	<i>Castro</i>
Calificado	
Comprob.	

J. E. N.  
Sección: MODERADORES

Escala:  
1:2,5

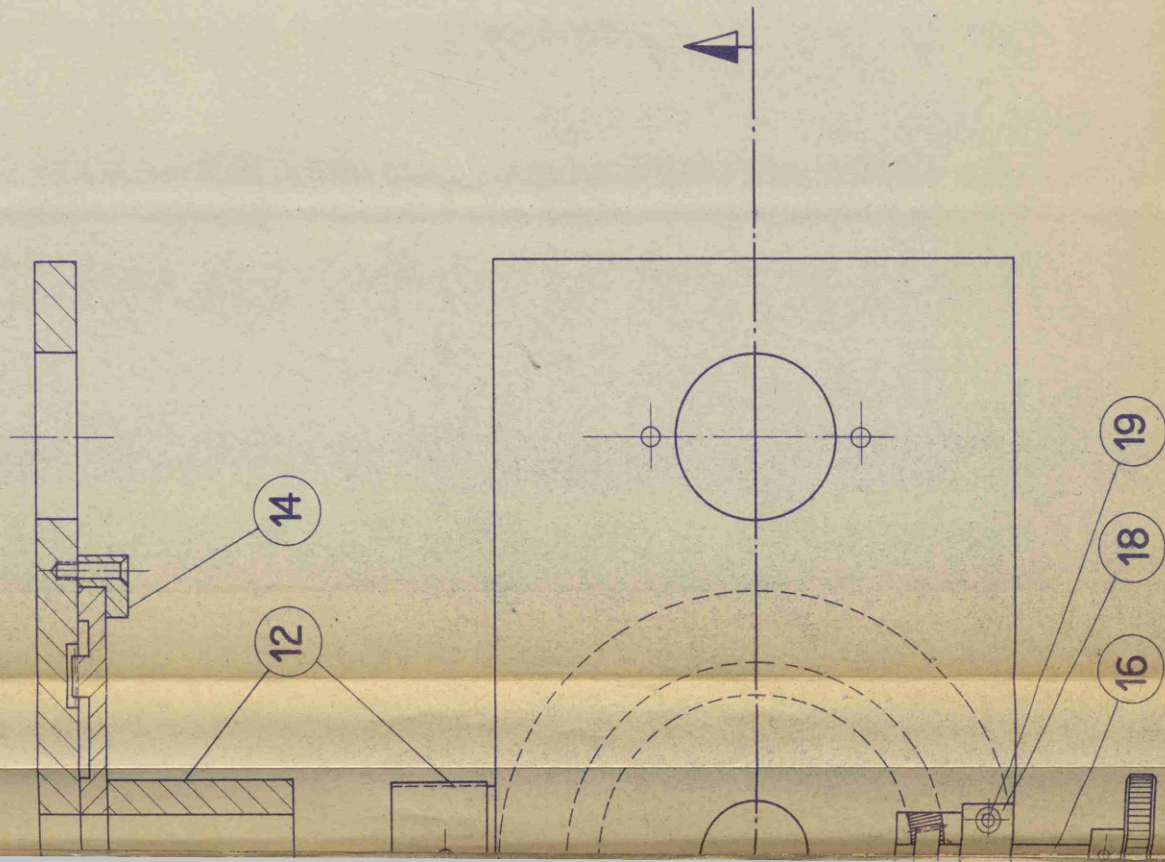
Brazo movil

N.º 11.204 -02

Elaborado por: [ ] Revisado por: [ ]



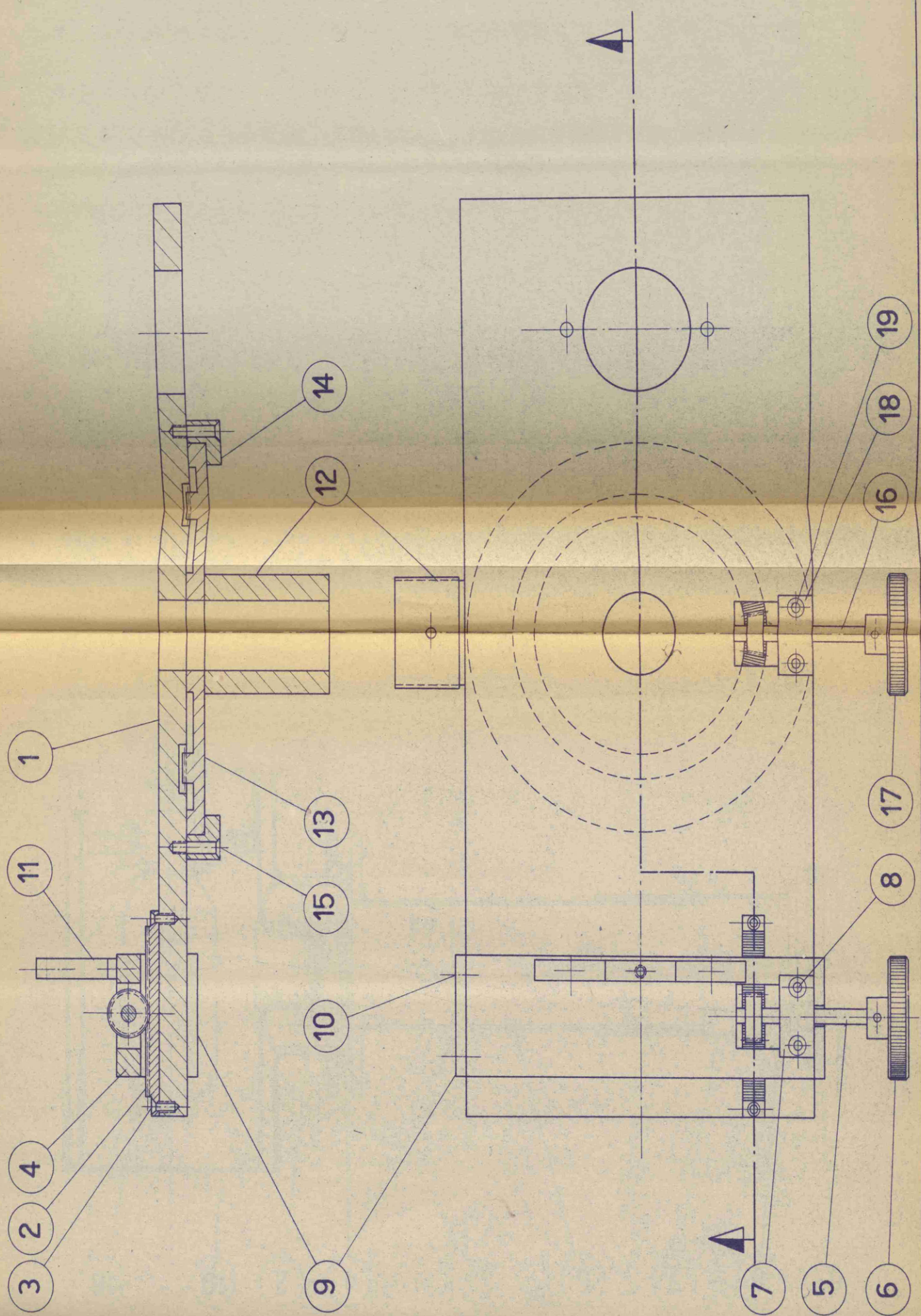




2	Tornillos avellanados M3x8	19	DIN 87 Ac. F-311
1	Tapa	18	Ac. F-311
1	Volante	17	Ebonita
1	Eje	16	Ac. F-311
2	Tornillos avellanados M3x14	15	DIN 87 Ac. F4
2	Guías de fijación	14	Ac. F-311
1	Corona dentada	13	Ac. F-311
1	Soporte base	12	Ac. F3
1	Soporte del objetivo	11	Ac. F3
4	Tornillos avellanados M3x8	10	Ac. F-311
2	Guías de fijación	9	Ac. F-311
2	Tornillo avellanado M3x8	8	DIN 87 Ac. F-311
1	Tapa	7	Ac. F5
1	Volante	6	Ebonita
1	Eje	5	Ac. F-311
1	Puente	4	Ac. F-311
2	Tornillo avellanado M2x6	3	DIN 87 Ac. F-311
1	Cremallera	2	Ac. F-311
1	Base	1	Ac. F5
Denominación y Observaciones		Material	

Dibujado		J. E. N.
Calado		
Comp. co.		
Escala		
1:1		Sección: MODERADO
Plataforma		SUB-COR
		N. 11.204-





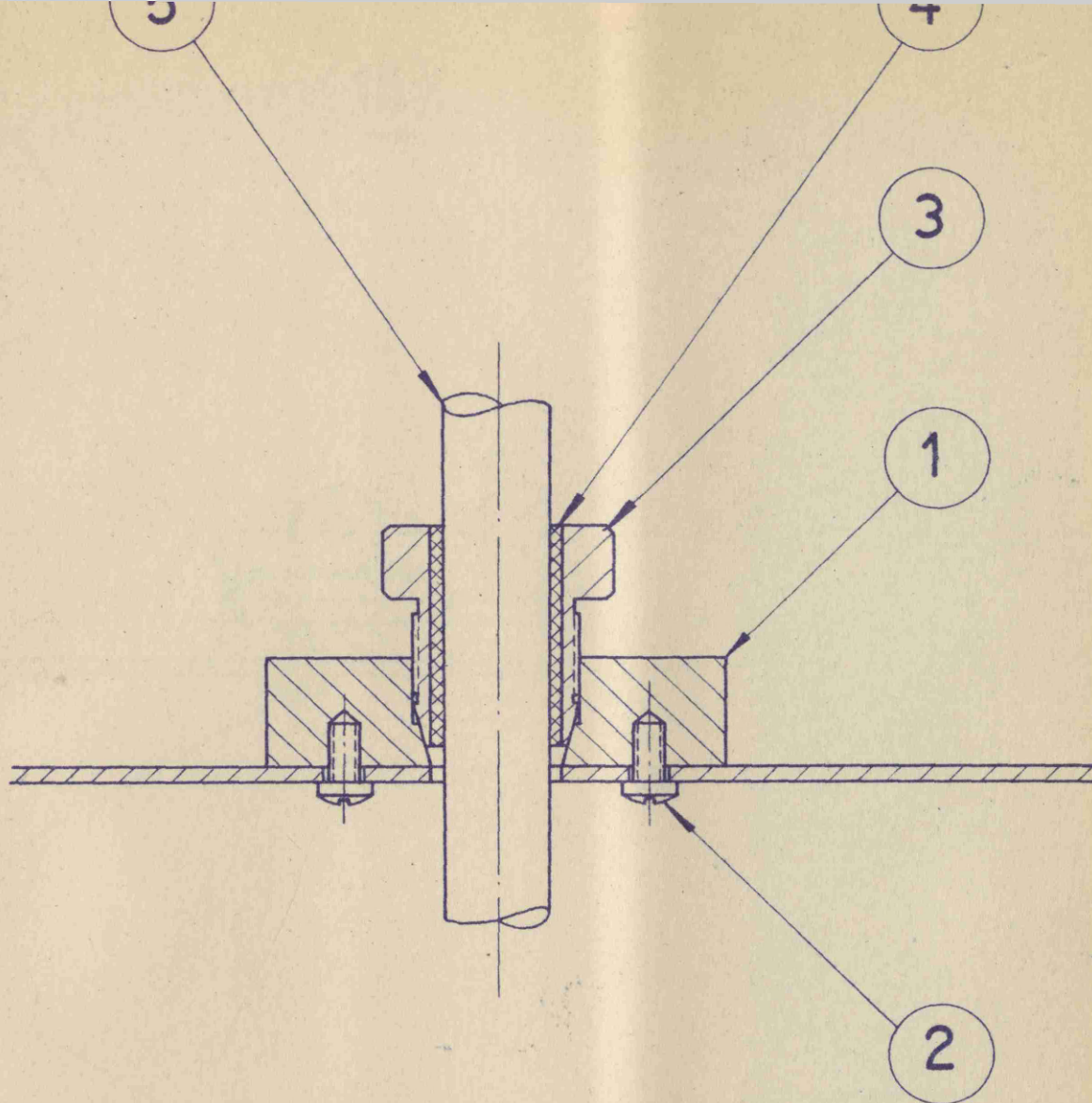








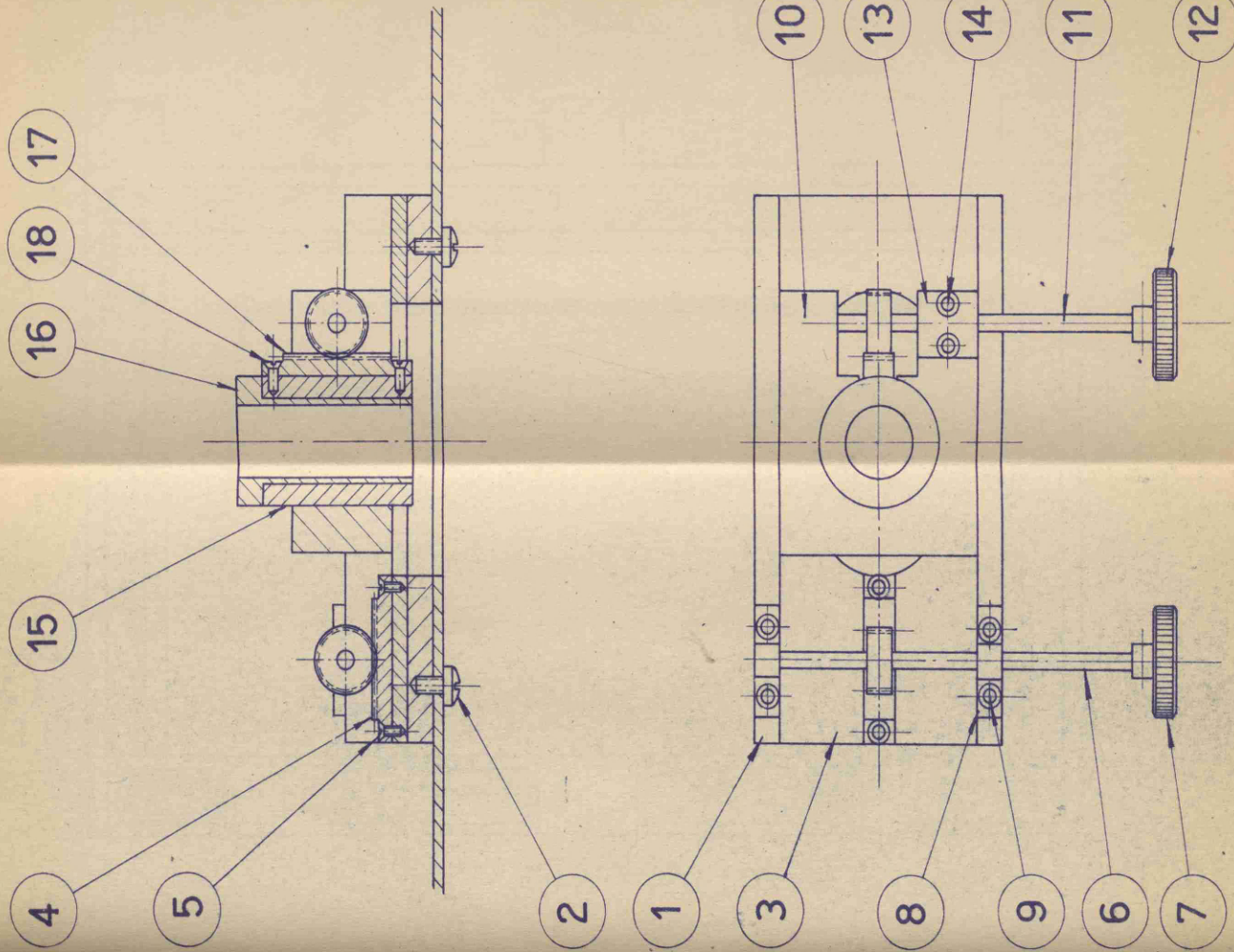




1	Termómetro Beckman 0,002°C	5		
1	Junta	4	Goma	
1	Tornillo moleteado	3	Ac. F-311	
2	Tornillo redondo M4x8	2	DIN 86 - 4 D	
1	Base	1	Ac.F-311	
Cantidad	Denominación y Observaciones	Marca	Material y dimensiones	Notas
<div> <div> Dibujado  Calcado  Comprob. </div> <div>   J. E. N.  Sección: MODERADORES </div> </div>				
Escala: 1:1	Soporte del termómetro		N.º SUB-CONJUNTO 11.204-05	







2	Tornillos avellanados M2x4	18	DIN 87 -5D
1	Cremallera	17	Ac. F-311
1	Tornillo soporte	16	Ac. F-311
15	Casquillo	15	Ac. F-311
2	Tornillo avellanado M2x2	14	DIN 87 -5D
1	Tapa	13	Ac. F5
1	Volante	12	Ebonita
1	Eje	11	Ac. F-311
1	Soporte	10	Ac. F-5
2	Tornillos avellanados M2x6	9	DIN 87 -5D
1	Tapa	8	Ac. F-311
1	Volante	7	Ebonita
1	Eje	6	Ac. F-5
2	Tornillo avellanado M2x4	5	DIN 87 -5D
1	Cremallera	4	Ac. F-311
1	Carro	3	Ac. F5
2	Tornillo redondo M3x5	2	DIN 85 -4D
1	Plataforma	1	Ac. F-311
Cantidad	Designación y Coseñaciones	Materiales y dimensiones	

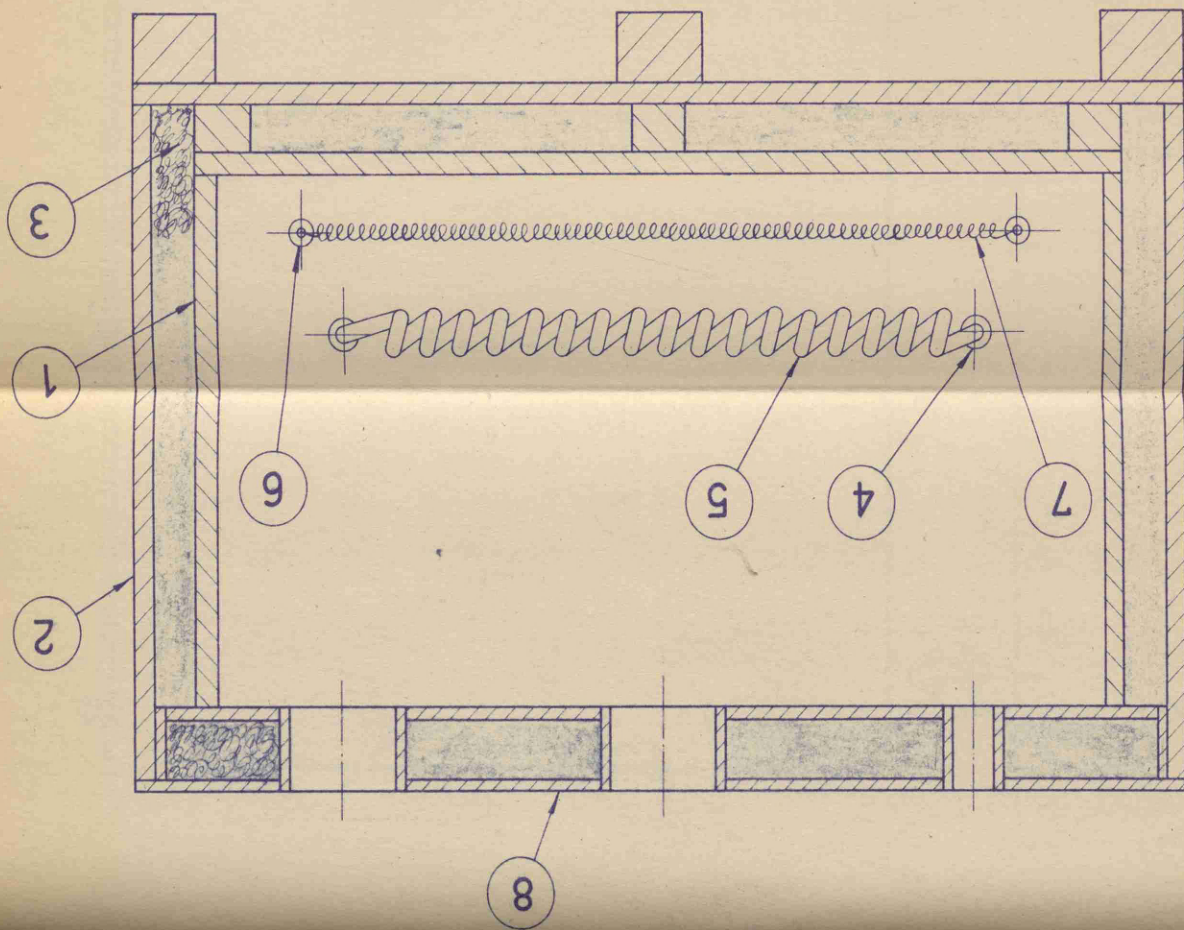
Dibujo: *Arturo*  
 Calificado:   
 Comprobado:   
 Escala: 1:1

J. E. N.   
 Sección: MODERADOR   
 SUB-CONJUNTO N.º 11.204-0

Soporte del tubo muestra







Cantidad	Denominación y Conservaciones	Marca	Material y dimensiones
1	Tapa	8	Metacrilato de metilo
1	Resistencia	7	Hilo kanthal
2	Boquilla	6	Metacrilato de metilo
1	Serpentín	5	Vidrio
2	Boquilla	4	Metacrilato de metilo
1	Aislamiento	3	Panel rígido Vitrofib
1	Caja exterior	2	Metacrilato de metilo
1	Caja interior	1	" " "

Dibuja  
 Calca  
 Comprob.  
 Escala: 1:2,5

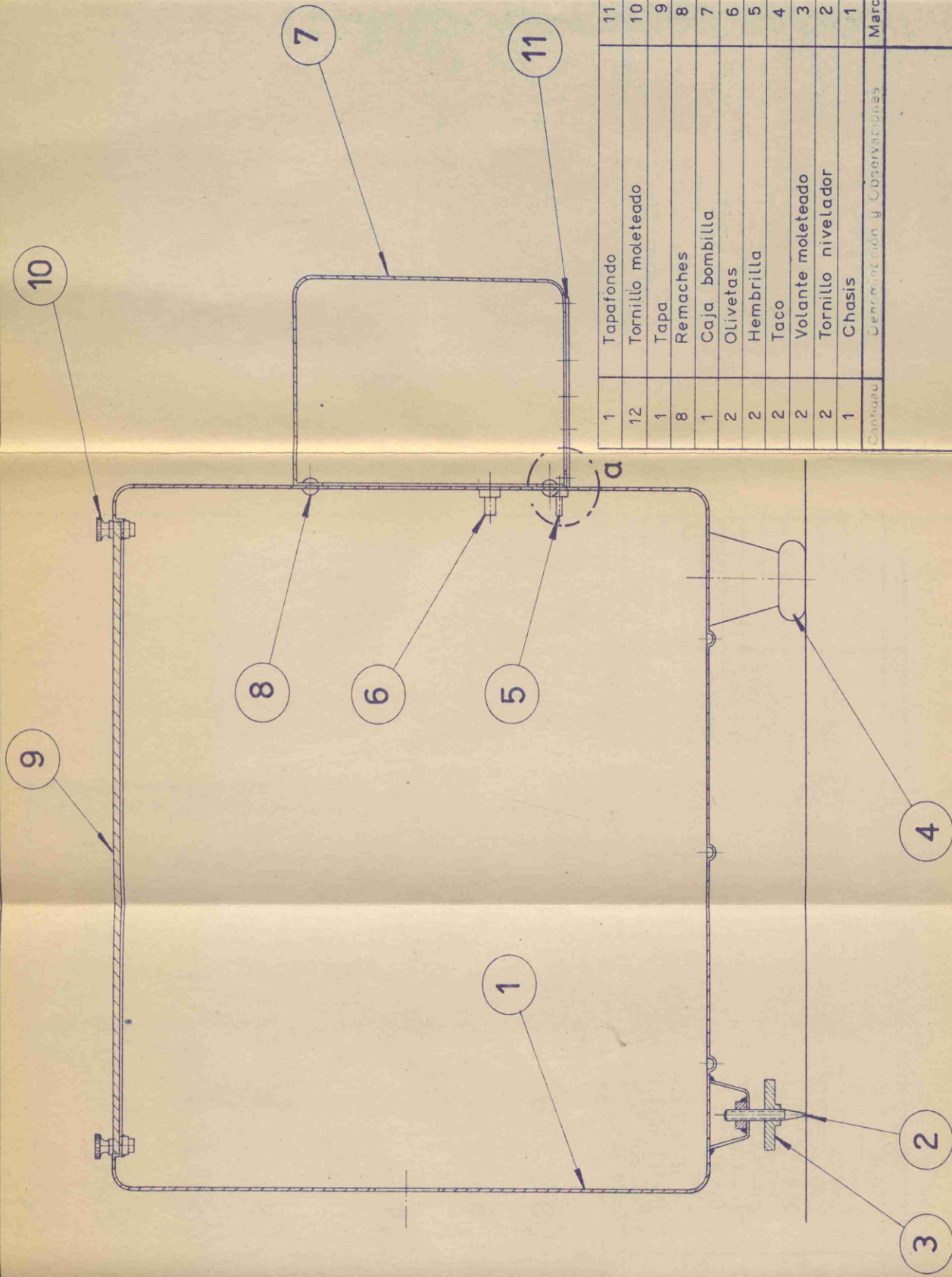
J. E. N.  
 Sección: MODERADO

Caja termostato

SUB-CONJUNTO  
 N.º 11.204-01

Anula al:





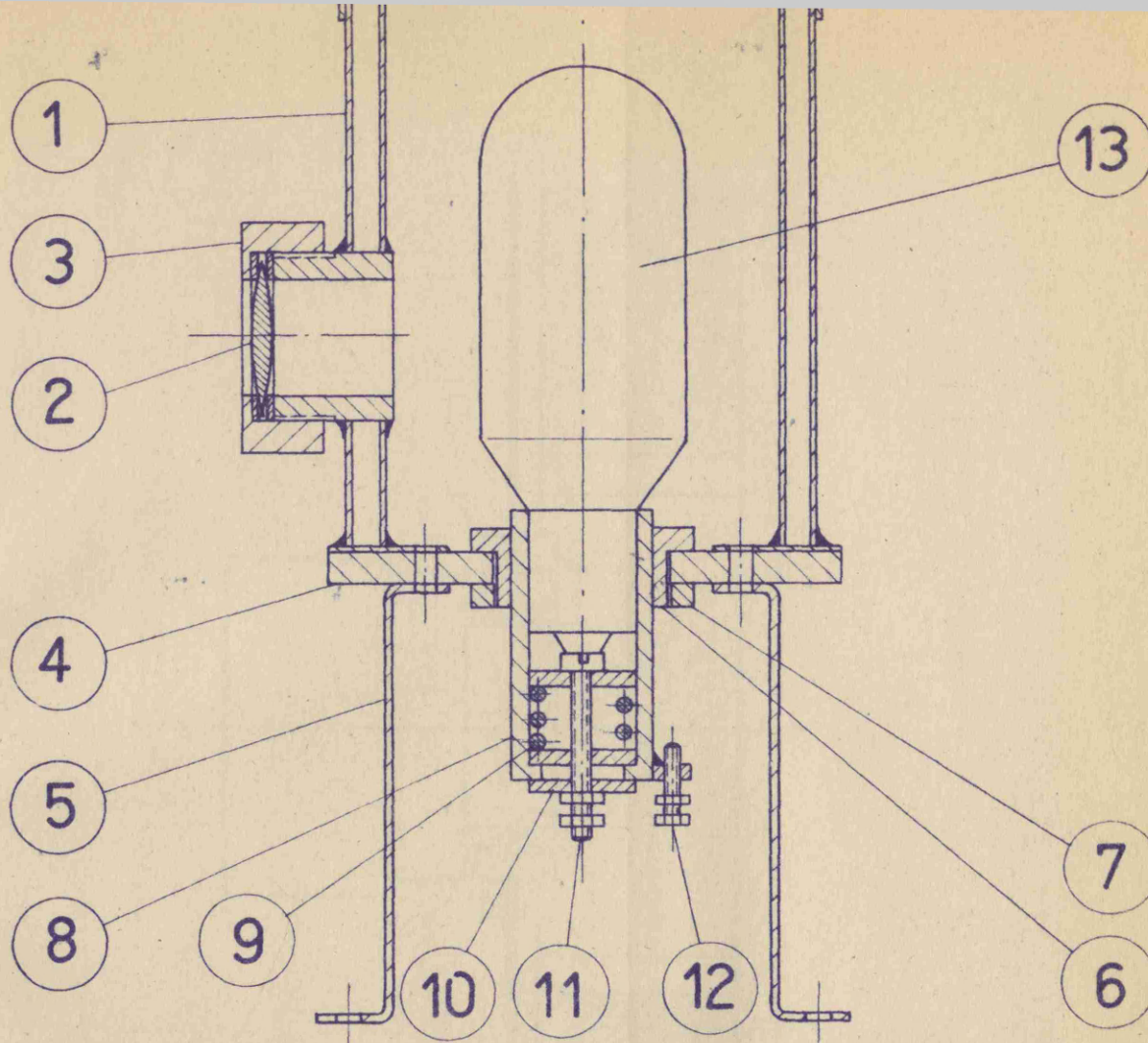
Detalle en a. E =

Cantidad	Denominación y observaciones	Marca	Material y dimensiones
1	Tapafondo	11	Aluminio
12	Tornillo moleteado	10	Ac. F-311
1	Tapa	9	Aluminio
8	Remaches	8	Aluminio
1	Caja bombilla	7	Aluminio
2	Olivetas	6	Ac. F-311
2	Hembrilla	5	Ac.
2	Taco	4	Goma
2	Volante moleteado	3	Ac. F-311
2	Tornillo nivelador	2	A F-311
1	Chasis	1	Aluminio

Dibujado		<p><b>J. E. N.</b></p> <p>Sección: MODERADOR</p>
Calicado		
Comprob		
Escala:		
1:2,5		
Caja		
SUB-CONJUNTO		
N.º 11.204-0		
Anula al		Anulado





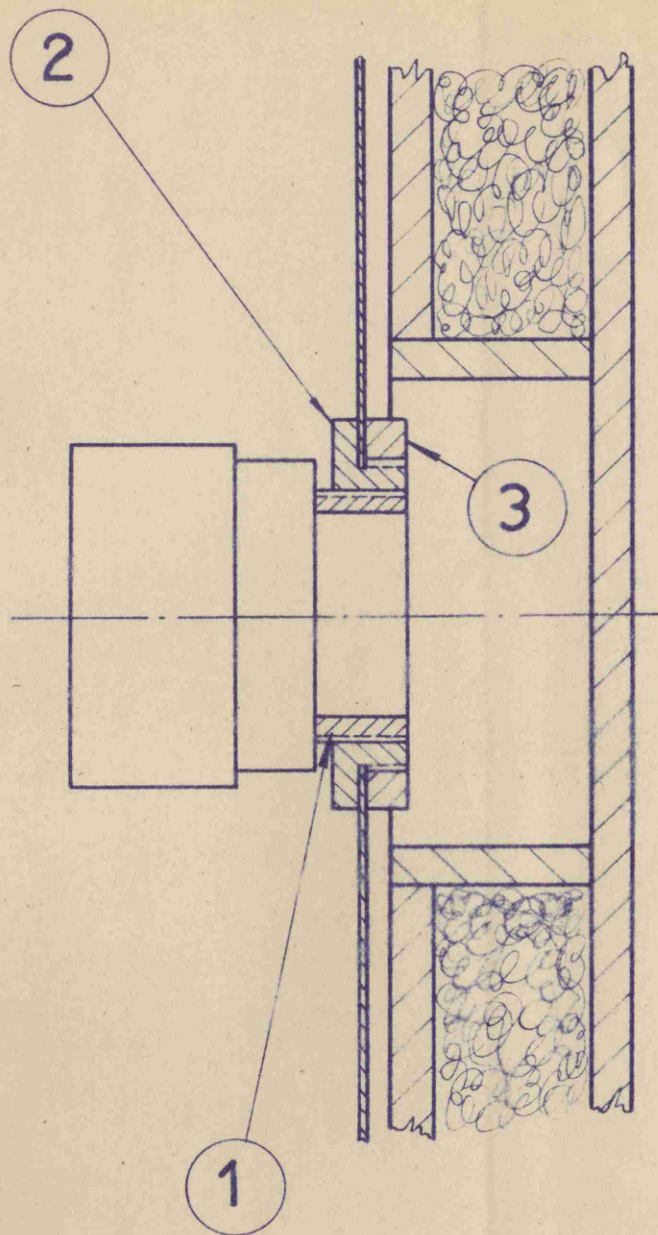


1	Tapacamisa	14	Ver plano 11.204-0419	
1	Lámpara ECA 125/100	13		
1	Tornillo M2x8 DIN 84	12	Ac.	
1	Tornillo cilíndrico M3x25 DIN 84	11	Ac	
3	Tapa	10	Ver plano 11.204-0417	
1	Muelle	9	" " 11.204-0415	
1	Casquillo	8	" " 11.204-0414	
1	Tuerca	7	" " 11.204-0413	
1	Contratuercas	6	" " 11.204-0412	
2	Patillas	5	Ch. Ac. F-311	
1	Soporte	4	Baquelita	
1	Tuerca	3	Ver plano 11.204-043	
1	Lente	2		
1	Camisa	1	Ch. Ac. F2	
Cantidad	Denominación y Observaciones	Mate	Ver plano y especificaciones	Peso

Dibujado	<i>Castro</i>	J. E. N. Sección: MODERADORES
Calado		
Comprob.		
Escala:	1:1	N.º SUB-CONJUNTO 11.204-10
Proyector del flotador		







1	Tuerca moleteada	3	Ac. inox. 60 x 5	
1	Racor moleteado	2	Ac. inox. 60 x 10	
1	Casquillo	1	Ac. inox. 35 x 12	
Cantidad	Denominación y Observaciones	Marca	Material y dimensiones	Peso
Dibujado	2-XII-60	<i>Castro M.</i>	<b>J. E. N.</b> Sección: MODERADORES	
Calcado				
Comprob.				
Escala:	<b>1:1</b> <b>Objetivo del flotador</b>		<b>N.º Subconjunto</b> <b>11.204-11</b>	
			Anula al:	Anulado por: